

Über die Einwirkung von Formaldehyd
auf aminogruppenhaltige Azofarbstoffe
bei der Knittereichtausrüstung
mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HEINRICH BRAUN
aus Freiburg (Deutschland)

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546712_0088

Über die Einwirkung von Formaldehyd auf amino-
gruppenhaltige Azofarbstoffe bei der Knitter-
echtausrüstung mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen

Verkürzte Fassung der
I n a u g u r a l d i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Heinrich Braun
aus Freiburg (Deutschland)



Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren Dr. R. Wizinger & Dr. E. Elöd

Basel, den 10. November 1959

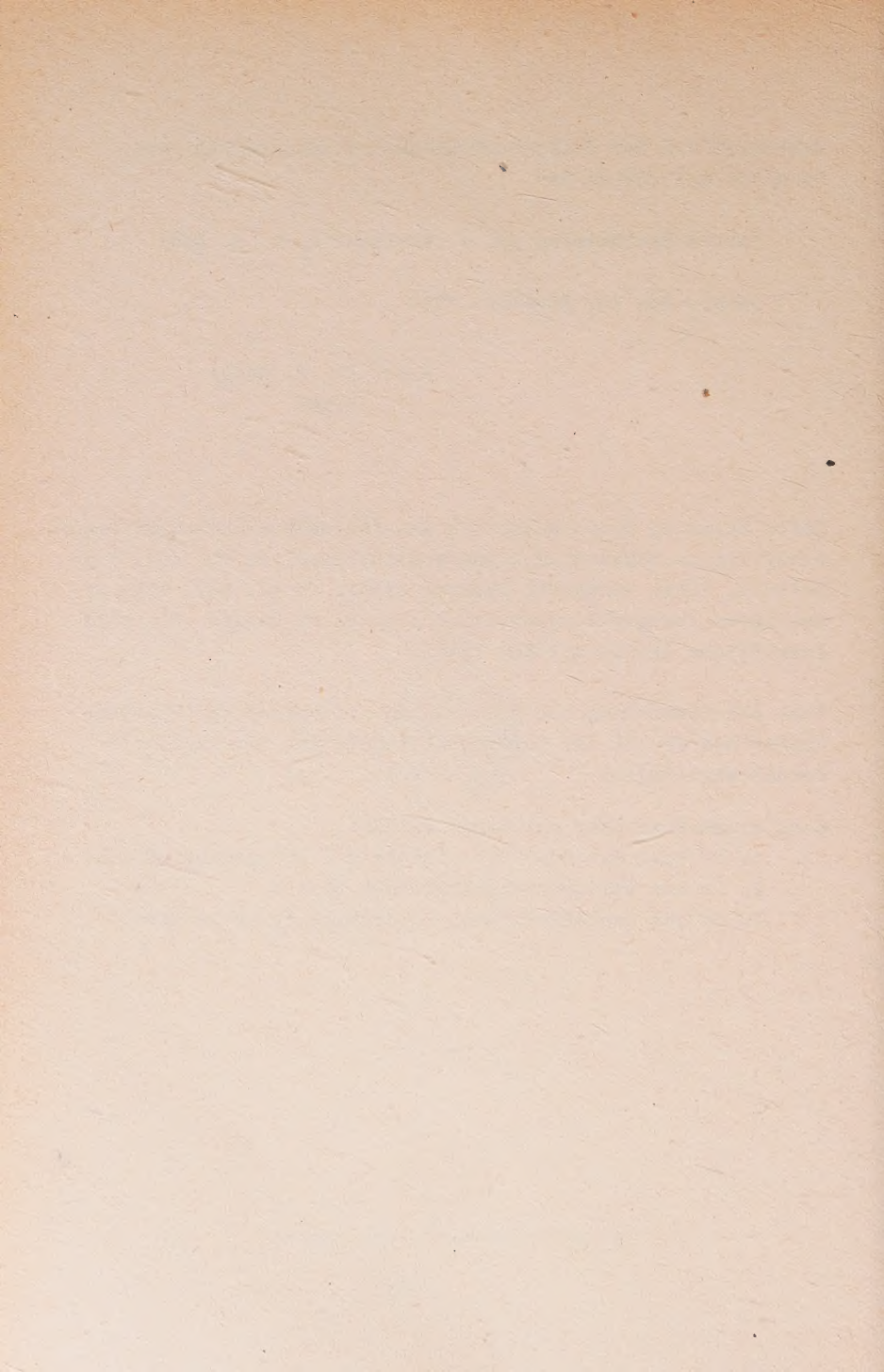
Prof. Dr. R. Geigy
Dekan

Herrn Heinrich Braun wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 10. Nov. 1959 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 10. Nov. 1959 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über die Einwirkung von Formaldehyd auf aminogruppenhaltige Azofarbstoffe bei der Knitterrechtausrüstung mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Die Arbeit wurde im Staatlichen Institut für Textilchemie
in Badenweiler ausgeführt unter Leitung von Herrn Professor
Dr.-Ing. E. Elöd

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.-Ing. E. Elöd,
danke ich für die Stellung des Themas, die stets hilfsbereite
Unterstützung und die vielen Hinweise bei der Ausführung der
vorliegenden Arbeit

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	5
Die Knitterfestausrüstung mit Harnstoff- Formaldehyd-Harzen	5
Chemie der Harnstoff-Formaldehyd-Harze	6
Einwirkung von Formaldehyd auf Azofarbstoffe	7
Reaktionsmöglichkeiten von aminogruppenhaltigen Azofarbstoffen mit Formaldehyd	12
Reaktionsmechanismen der Kondensation von aromatischen Aminen mit Formaldehyd in saurem Medium	15
Die Kondensation der Nitraniline mit Formaldehyd	20
Die Reaktion von Formaldehyd mit p-Aminoazo- benzol und N-Methyl-p-Aminoazobenzol	27
Umsetzung von Sulfanilsäure --> Anilin mit Formaldehyd	32
Die Schädigung von Benzocongorot und Benzo- purpurin 4B durch Formaldehyd	36
Die Umsetzung von p-Nitranilin --> α -Naph- thylamin mit Formaldehyd	40
Die Abspaltung von Methylaminen bei der Ein- wirkung von Formaldehyd auf aminogruppenhal- tige Azofarbstoffe	41
Zusammenfassung	49
Literatur	52

E i n l e i t u n g

Alle textilen Fasern besitzen Vorzüge und Nachteile, die ihren Gebrauchswert beeinflussen. Gewebe aus Baumwolle und regenerierten Zellulosefasern haben z.B. grosse Knitterneigung und schlechtes Knittererholungsvermögen. Sorge der Hersteller von solchen Geweben ist es deshalb, diese nachteiligen Eigenschaften zu verbessern.

Der erste bedeutungsvolle Schritt in dieser Richtung wurde zu Beginn der zwanziger Jahre von der Firma Tootal Broadhurst Lee Cie. Ltd. eingeschlagen. Er bestand in einer Einlagerung von Kunstharzen in die Zellulosefasern (1;2). Von den vielen erprobten Prozessen hat sich praktisch nur einer in der Praxis mit Erfolg durchgesetzt, die Einlagerung von Aminoplasten, vor allem von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen in die Zellulosefaser.

Welche Probleme die Ausrüstung von Zellulosegeweben mit Kunstharzen nicht nur für die Ausrüster sondern auch für die Färber und Farbenfabriken brachte, sollte erst noch die Zukunft weisen. Einen Beitrag zur Aufhellung dieser Probleme zu liefern, ist auch Sinn und Zweck dieser Arbeit.

Die Knitterfestausrüstung mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen

Bei der Ausrüstung von Baumwoll- oder Zellwollgeweben mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen wird heute allgemein folgender Weg beschritten: in schwach alkalischer Lösung wird aus Harnstoff und Formaldehyd ein wasserlösliches Vorkondensat hergestellt. Dieses wird möglichst kurz vor der Verwendung mit einem Katalysator versetzt, der die zur Weiterkondensation notwendigen sauren Bedingungen liefern muss. Anschliessend wird das Gewebe mit diesem Vorkondensat imprägniert, abgequetscht, getrocknet und kondensiert. Dies ist in kurzen Wor-

ten der Gang der Knitterfestausrüstung mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen.

Chemie der Harnstoff-Formaldehyd-Harze

Die Chemie der Aminoplaste ist auch heute noch nicht vollkommen gesichert. Die erste Reaktion zwischen Harnstoff und Formaldehyd ist aber unzweifelhaft eine Addition des Harnstoffs an die Carbonyldoppelbindung des Formaldehyds unter Bildung von Methylol- oder Hydroxymethylharnstoff:



Auch die zweite NH_2 -Gruppe des Harnstoffs kann auf gleiche Weise mit einem Molekül Formaldehyd reagieren. Der entstehende symmetrische Dimethylol- oder Bishydroxymethylharnstoff ist ebenso wie der Monomethylolharnstoff eine wohldefinierte kristalline Substanz.

Monomethylol- und Dimethylolharnstoff sind sehr reaktionsfähige Substanzen. Die Tendenz zur weiteren Kondensation ist sowohl in Lösung wie auch beim Trocknen vorhanden. Die beiden Substanzen können also nicht lange aufbewahrt werden.

Die Vorkondensate, die in der Textilindustrie Verwendung finden, sind im wesentlichen Gemische aus Monomethylol- und Dimethylolharnstoff (3), die in geringer Menge wohl aber auch weiterkondensierte Produkte enthalten können.

Unter geeigneten Bedingungen von Temperatur und Acidität kondensieren diese einfachen Verbindungen weiter zu höhermolekularen Produkten, die linear oder vernetzt sein können. Alle Reaktionen, die zur Harzbildung führen, sind Gleichgewichtsreaktionen, die nur durch die gegebenen Temperaturen beim Trocknen und Kondensieren und durch die Entfernung des bei der Kondensation abgespaltenen Formaldehyds einseitig nach der Harzseite hin verschoben sind.

Einwirkung von Formaldehyd auf Azofarbstoffe

Nachdem wir mit den Vorgängen bei der Knitterfestausrüstung und Harzbildung bekanntgeworden sind, können wir uns jetzt dem Verhalten der Farbstoffe bei diesen Prozessen zuwenden. Da die Verhältnisse sehr kompliziert und verwickelt sind, und Formaldehyd zweifelsohne die reaktionsfähigste Substanz bei der Knitterfestausrüstung ist, wurde die Aufmerksamkeit praktisch ausschliesslich auf das Verhalten der Farbstoffe gegen Formaldehyd konzentriert. Nun gibt es eine überwältigende Zahl von Farbstoffen aller möglichen Klassen, die selbstverständlich nicht alle berücksichtigt werden konnten. Es galt hier also eine Auswahl zu treffen, und wir haben uns bewusst auf die Gruppe der substantiven Azofarbstoffe beschränkt, von denen einige Vertreter näher untersucht wurden. Da auch die substantiven Azofarbstoffe verhältnismässig kompliziert gebaute Verbindungen sind, haben wir die speziellen Untersuchungen sogar nur an ganz einfach gebauten Azofarbstoffen vorgenommen.

Wenn wir einmal von den allgemeinen Echtheitsänderungen der Farbstoffe absehen, dann können wir nach dem rein äusserlichen Verhalten gegen die Knitterfestausrüstung beziehungsweise Formaldehyd drei Gruppen von Farbstoffen unterscheiden:

- 1) Farbstoffe, die ihre Farbe nicht ändern,
- 2) Farbstoffe, die ihren Farbton ändern und
- 3) Farbstoffe, bei denen der Farbstoffcharakter vollständig zerstört wird.

Vor einer weiteren Untersuchung musste zunächst festgestellt werden, welche Farbstoffe stärkere Schädigungen durch Formaldehydeinwirkung erlitten. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Benzofarbstoffen, die uns von den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen freundlicherweise in ungeschöntem Zustand zur Verfügung gestellt wurden, auf ihr Verhalten gegen Formaldehyd geprüft. Es waren dies folgende Farbstoffe:

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| 1) Benzocongorot | 8) Benzoscharlach B |
| 2) Benzopurpurin 4B | 9) Benzorot 3B |
| 3) Benzoviolett N | 10) Benzorotbraun CRS |
| 4) Benzoazurin 3RS | 11) Benzoorangebraun D3G |
| 5) Benzobordo B | 12) Benzoorangebraun 3GF |
| 6) Benzoechtrot F | 13) Benzobronze G |
| 7) Benzoorange GR | 14) Benzoechtschwarz G |

Von je 5 Gramm dieser Farbstoffe (Natriumsalz) wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte wässrige Lösung hergestellt. Diese Lösungen wurden jeweils mit 50 ml Formalin (37%ige Lösung), das mit 0,01 n Natronlauge auf pH = 7 eingestellt worden war, versetzt und im Trockenschrank solange auf 80°C erhitzt, bis die Farbstoffe auszukristallisieren begannen. Zu diesem Zeitpunkt wurde abgekühlt, der ausgefallene Farbstoff abfiltriert, mit kleinen Portionen kalten Wassers gewaschen und bei 80°C getrocknet. Von den Farbstoffen und den mit Formaldehyd behandelten Proben wurden dann die Absorptionsspektren in wässriger Lösung aufgenommen.

Die Schädigung eines Farbstoffes durch Formaldehydeinwirkung muss sich in einer Änderung des Absorptionsspektrums bemerkbar machen. Gleichzeitig ist aber auch zu erwarten, dass irgendwelche Zusammenhänge zwischen der Schädigung eines Farbstoffes und seiner Konstitution bestehen, die sich dann auch in den beiden Absorptionsspektren, vor und nach der Formaldehydbehandlung, zeigen müssen. Beim Vergleich der Spektren und Konstitutionen von geschädigten und auch von nicht geschädigten Farbstoffen sollten sich demnach, vorsichtig ausgedrückt, irgendwelche Gleichartigkeiten, wenn nicht Gesetzmässigkeiten, ergeben.

In den Abbildungen 1 bis 4 sind die Absorptionsspektren einiger Farbstoffe vor und nach der Formaldehydbehandlung zusammen mit ihrer Konstitution aufgeführt. Die Absorptionsspektren sind jeweils in 10^{-4} molarer wässriger Lösung aufgenommen worden. Die untere Kurve in den Abbildungen ist jeweils die Absorptionskurve des mit Formaldehyd behandelten Farb-

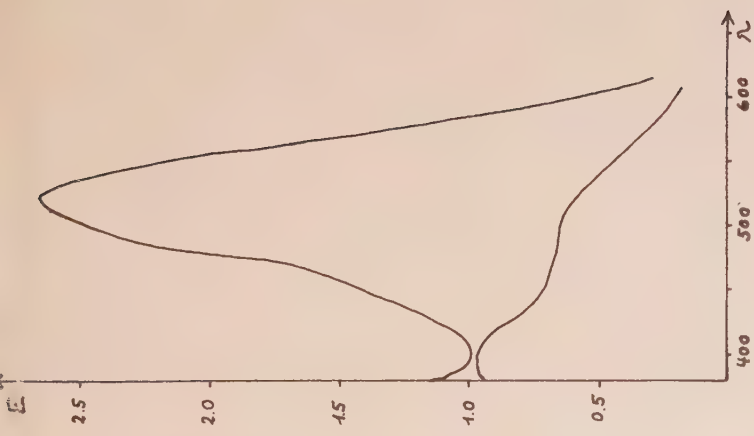


Abb. 1 Benzobordo B

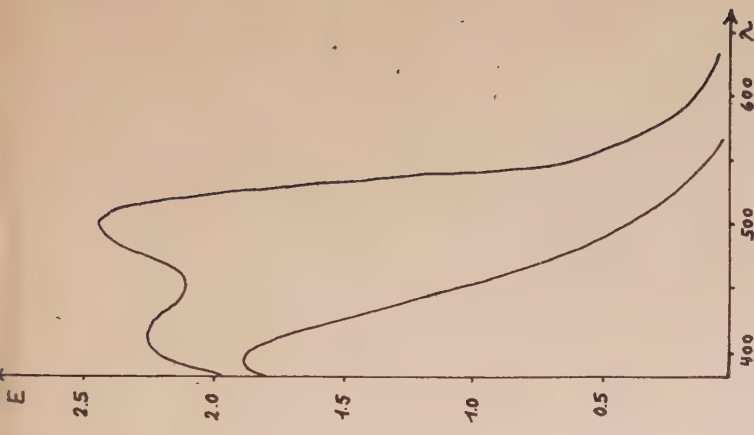
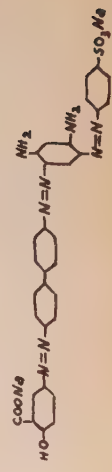


Abb. 2 Benzoorangebraun D 3G



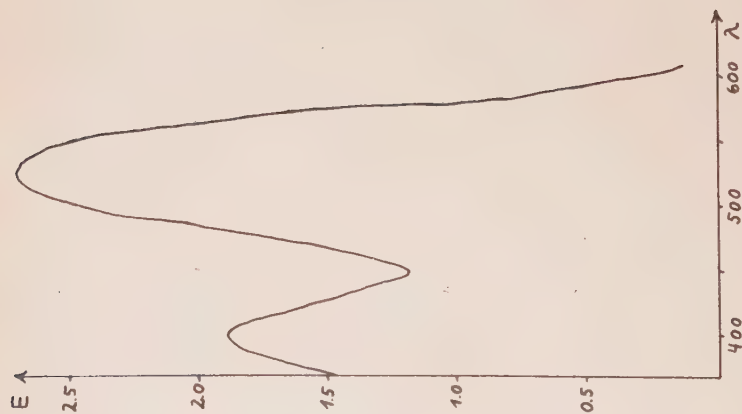


Abb. 3 Benzorot 3B

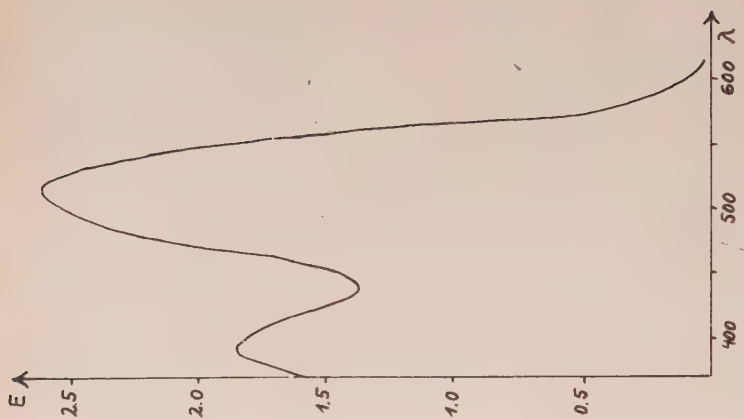
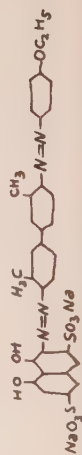
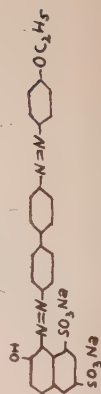


Abb. 4 Benzoscharlach B



stoffes. Wo nur eine Kurve eingezeichnet ist, fällt die Kurve des Farbstoffes mit der des formalisierten Produktes zusammen, d.h. es hat wahrscheinlich gar keine Umsetzung stattgefunden.

Die Betrachtung der Absorptionsspektren zeigt deutlich, dass Farbstoffe, die keine Aminogruppen, sondern nur Hydroxyl- oder Äthoxylgruppen als Auxochrome enthalten, praktisch keine Schädigung erleiden. Die Spektren der unbehandelten und der mit Formaldehyd behandelten Farbstoffe sind identisch. Die stärksten Schädigungen erlitten Farbstoffe, die nur Aminogruppen als Auxochrome enthalten. Hier geht die Schädigung oft soweit, dass der Farbstoff als solcher zerstört wird. In diesem Zusammenhang muss auf eine Beobachtung hingewiesen werden, die bei der Formaldehydbehandlung dieser Farbstoffe gemacht wurde. Beim Erhitzen mit der Formalinlösung trat ein intensiver Geruch nach Methylaminen auf, der von der Knitterfestausrüstung so bekannte und gefürchtete "Fischgeruch". Ammoniumsalze oder Harnstoff als Stickstofflieferanten waren nicht zugegen. Demnach muss der Farbstoff selbst den für die Methylaminbildung notwendigen Stickstoff zur Verfügung gestellt haben. Damit wäre auch ein Anhaltspunkt für die starke Schädigung gerade dieser Farbstoffe gegeben. Wenn beispielsweise auxochrome Aminogruppen abgespalten werden, dann muss ja die Absorption des Farbstoffes sehr stark zurückgehen. Doch wir wollen uns im Augenblick nicht weiter mit diesem Problem befassen.

Wie erwartet hat uns dieser Versuch gezeigt, von welcher Seite die stärksten Schädigungen bei der Knitterfestausrüstung zu befürchten sind. Damit war schon einmal ein Weg gewiesen, dem die weiteren Untersuchungen folgen konnten, die Reaktionsmöglichkeiten von aminogruppenhaltigen Azofarbstoffen mit Formaldehyd und die Farbänderungen, die diese Reaktionen nach sich ziehen.

Reaktionsmöglichkeiten von aminogruppenhaltigen

Azofarbstoffen mit Formaldehyd

Wenn wir einen einfachen Azofarbstoff mit nur einer Aminogruppe als Auxochrom betrachten, dann können wir die ganze Verbindung auch vereinfachend als aromatisches Amin ansehen, bei dem ein Wasserstoffatom durch eine Azogruppe mit einem mehr oder weniger grossen aromatischen Rest ersetzt ist. Dabei drängt sich aber auch sofort die Möglichkeit auf, einfachere aromatische Amine als Modellsubstanzen für Azofarbstoffe zu verwenden und die an diesen Substanzen gewonnenen Erkenntnisse auf die Azofarbstoffe auszudehnen und an ihnen nachzuprüfen. Dieser Weg wurde bei unseren weiteren Untersuchungen auch beschritten. Wir haben uns im folgenden also zunächst einmal mit den Umsetzungsmöglichkeiten von einfacheren aromatischen Aminen mit Formaldehyd zu befassen.

Grundsätzlich ist die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten eines aromatischenamins mit Formaldehyd nicht sehr gross. Oft sind die Reaktionen aber recht komplexer Natur (4). Wir wollen die wichtigsten Reaktionen kurz aufzählen.

Die einfachste Art der Reaktion ist offenbar die Anlagerung eines Moleküls Formaldehyd an eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, d.h. genauer ausgedrückt, die Addition eines Moleküls Amin an die Carbonyldoppelbindung eines Formaldehydmoleküls:

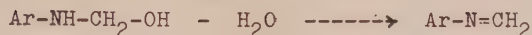


beziehungsweise



Es bildet sich dabei die Methyolverbindung des Amins, ein Hydroxymethylamin. Die Methyolverbindungen von primären aromatischen Aminen können ein Molekül Wasser abspalten und in

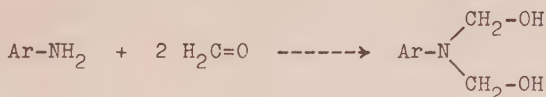
die Schiff'schen Basen oder Azomethine übergehen:



Azomethine, die sich vom Formaldehyd ableiten, sind jedoch wenig stabil. Sie polymerisieren des öfteren zu Dimeren oder Trimeren (5), analog dem Anhydroformaldehydanilin, die dann beständiger sind.



Beschränkt auf primäre Amine ist die Anlagerung von zwei Molekülen Formaldehyd unter Bildung der Dimethylol- oder Bishydroxymethylverbindung:



Dimethylolverbindungen sind relativ selten anzutreffen und nicht sehr stabil. Am bekanntesten sind sie wohl beim Melamin oder sym-Triaminotriazin, bei dem alle drei Aminogruppen zwei Moleküle Formaldehyd anlagern können. Eine sehr wichtige Reaktion ist die Verknüpfung von zwei Molekülen Amin durch eine Methylenbrücke:

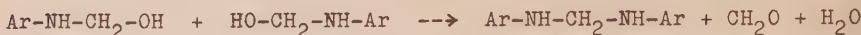


Sowohl primäre wie sekundäre Amine bilden solche Methylenverbindungen, die im allgemeinen recht beständig sind. Nach der oben angegebenen Reaktionsgleichung entstehen solche Diarylaminomethane direkt bei der Kondensation von einem Molekül Formaldehyd mit zwei Molekülen des aromatischenamins. Die gleichen Verbindungen kann man jedoch auch erhalten, wenn man

Äquimolekulare Mengen der Methylolverbindung des aromatischen Amins und des freien Amins miteinander umgesetzt:



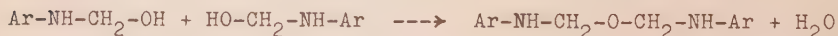
Damit sind wir aber noch nicht am Schluss. Zwei Moleküle Methylolverbindung können sich ebenfalls unter Abspaltung von Formaldehyd und Wasser zur Methylenverbindung umsetzen:



Diese Reaktionen finden sich hauptsächlich bei sekundären alkyaromatischen Aminen bei der Kondensation mit Formaldehyd in neutraler oder schwach alkalischer Lösung (6). Eine benzidinartige Umlagerung der Alkyldiphenylaminomethane unter Bildung von p-Alkylamino-diphenylmethan findet statt, wenn die Reaktion bei höheren Temperaturen in saurem Medium durchgeführt wird (7):



Eine andere Reaktion, die bei der Umsetzung von aromatischen Aminen mit Formaldehyd denkbar wäre, ist die Bildung von Methylenätherverbindungen aus zwei Molekülen Methylolverbindung unter Wasserabspaltung:



Gesicherte Unterlagen für die Existenz solcher Verbindungen liegen bis heute nicht vor. Bei den Aminoplasten werden jedoch solche Ätherbrücken viel diskutiert.

Beschränkt auf o-Phenylendiamine ist die Bildung eines Benzimidazolsystems bei der Kondensation mit Formaldehyd in schwach saurer Lösung (Ladenburgsche Reaktion). Produkte, die empirisch den Dimeren von Schiffischen Basen entsprechen, werden gebildet, wenn die Reaktion in neutralem Medium ausgeführt wird (8).

Schliesslich wäre noch die Bildung von harzartigen Produkten aus aromatischen Aminen und Formaldehyd zu erwähnen, die ihre klassischen Vertreter in den Anilinoplasten hat. Ferner sei noch darauf hingewiesen, dass Bogoslawski (9) bei der Reaktion der Nitraniline mit Formaldehyd in 100%iger Ameisensäure dimethylierte Produkte erhalten hat, wie N,N-Dimethyl-4-nitroanilin und 4,4'-Bisdimethylamino-2,2'-dinitrodiphenylmethan. Damit hätten wir, unseres Wissens nach, die Reaktionsmöglichkeiten von Formaldehyd mit den Aminogruppen von aromatischen Aminen erschöpft.

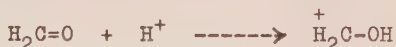
Was wir im vorstehenden für einfache aromatische Amine angeführt haben, muss im Prinzip auch für alle aminogruppenhaltigen Azofarbstoffe gültig sein. Werfen wir jetzt einen Blick zurück zur Knittereichtausrüstung mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen. Die Kondensation dieser Harze erfolgt, wie wir gesehen haben, immer in saurem Medium. Da die Farbstoffe gefärbter Ware mit in diese Prozedur eingespannt sind, ist für uns die Reaktion unserer Azofarbstoffe beziehungsweise Amine mit Formaldehyd in saurem Medium von besonderer Bedeutung. Wir müssen uns deshalb mit der sauren Katalyse dieser Reaktion befassen.

Reaktionsmechanismen der Kondensation von aromatischen Aminen mit Formaldehyd in saurem Medium

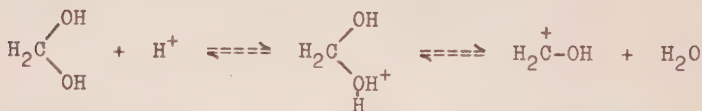
Wir wollen hier nur die einfachsten Reaktionen betrachten, die für uns in Frage kommen. Wenn wir die Azofarbstoffe vereinfachend als aromatische Amine ansehen, so sind wir doch nur an Fällen interessiert, bei denen die Reaktionen des Amins ohne weiteres auf einen Azofarbstoff übertragen werden können. Um die Verhältnisse nicht unnötig zu komplizieren, haben wir uns, wie schon erwähnt, bei den speziellen Untersuchungen auf ganz einfache Azofarbstoffe beschränkt, die nur eine Aminogruppe enthalten. Logischerweise verfügen aber solche Azofarbstoffe über keine freie p-Stellung zur Aminogruppe, sodass wir uns

mit Umlagerungsreaktionen, wie der oben erwähnten benzidin-artigen Umlagerung von Alkyldiphenylaminomethanen, von vorne-
 herein gar nicht zu befassen haben. Auch die Kondensation von
 o-Phenylendiaminen mit Formaldehyd können wir unberücksichtigt
 lassen, ebenso wie die Harzbildung der Anilinoplaste, die eben-
 falls eine freie p-Stellung erfordert. Damit haben wir den
 Kreis schon enger gezogen und können uns jetzt der Frage zu-
 wenden, ob für die noch verbleibenden Reaktionen ein wider-
 spruchsloser Reaktionsmechanismus für eine saure Katalyse zu
 finden ist. Das ist nun tatsächlich der Fall. Alle Reaktionen
 lassen sich leicht und zwanglos durch eine Wasserstoffionen-
 katalyse darstellen. Sie ergeben sich logisch als Folgereak-
 tionen einer Addition eines Moleküls Amin an die Carbonyldop-
 pelbindung eines Moleküls Formaldehyd.

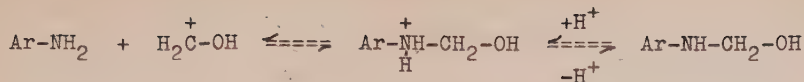
Durch die Anlagerung eines Protons in wässriger Lösung kann
 Formaldehyd in ein Carbenium-Kation übergehen:



Wenn wir annehmen, dass Formaldehyd in wässriger Lösung haupt-
 sächlich als Hydrat vorliegt, dann ist in saurer Lösung fol-
 gende Reaktion, bei der das Gleichgewicht allerdings fast voll-
 ständig auf der Seite des Hydrats liegt, wahrscheinlich:

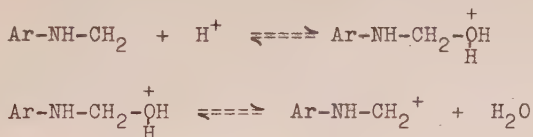


In beiden Fällen entsteht das gleiche Carbenium-Kation, das
 sicher äusserst unbeständig ist und sich irgendwie zu stabili-
 sieren sucht. Sind nun aromatische Amine in der Lösung vorhan-
 den, dann können diese als nucleophile Partner das reaktions-
 fähige Kation anlagern. Die neuentstandene Verbindung, eben-
 falls ein Kation, stabilisiert sich durch Abstossung eines
 Protons.



Auch diese Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, und es sei gleich hier angeführt, dass in stark saurer Lösung meist die rückläufige Tendenz vorherrscht.

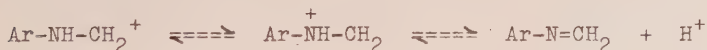
Die Hydroxymethyl- oder Methylolverbindung besitzt zwei basische Zentren, das Stickstoff- und das Sauerstoffatom. Neben der oben skizzierten Rückreaktion ist demnach auch der Angriff eines Protons an dem nucleophilen Sauerstoff möglich, der eine Abspaltung von Wasser nach sich ziehen kann:



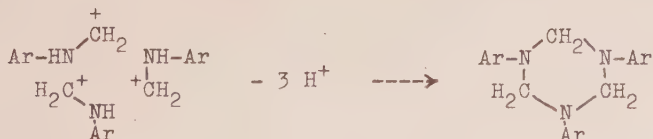
Die Bildung dieses Carbenium-Kations, das mit einer Imoniumform im Verhältnis der Mesomerie steht



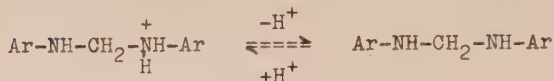
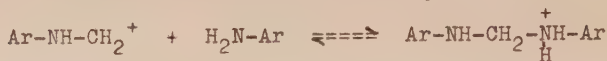
ist von grösster Wichtigkeit für alle weiteren Reaktionen der aromatischen Amine mit Formaldehyd. Zunächst kann sich dieses Ion unter Abstossung eines Protons und Bildung der Schiffischen Base stabilisieren:



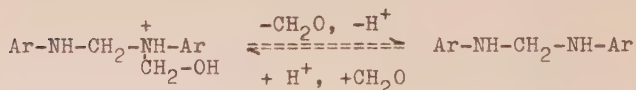
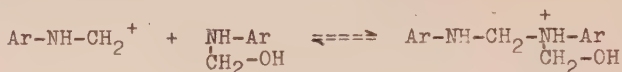
Drei dieser Ionen können sich zu den Trimeren der Schiffischen Basen zusammenlagern, zu den Anhydroformaldehydanilinverbind.:



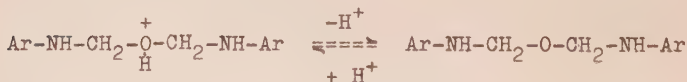
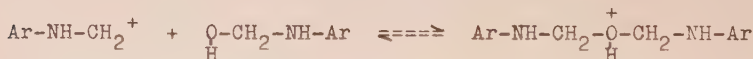
Reaktion des Carbenium-Kations mit freiem Amin führt zu den Methylendiaminen:



Die gleichen Verbindungen erhält man auch, wenn das Ion mit der Methylolverbindung desamins reagiert.



Zum Schluss wäre noch die Bildung der Methylenäther zu erwähnen, die aber bei unseren Versuchen nie beobachtet werden konnte.



Wie wir aus den vorstehenden Ausführungen entnehmen konnten, sind die reaktionsfähigsten Teilchen zwei Carbenium-Kationen,



die als solche stark elektrophilen Charakter besitzen und das Bestreben haben, nucleophile Partner zu finden. Als solche kommen alle Teilchen mit freien Elektronenpaaren in Betracht. Wird die Reaktion in wässriger Lösung ausgeführt, dann ist selbstverständlich - bei der geringen Löslichkeit der meisten aromatischen Amine in Wasser - die Konzentration an Wasser besonders

gross, wodurch die rückläufige Reaktion der Carbenium-Kationen mit Wasser besonders begünstigt wird; d.h. die Konzentration an Carbenium-Ionen ist immer sehr klein. Trotzdem ist die Reaktion mit dem Amin in den meisten Fällen bevorzugt, da die Amine einmal viel basischer sind als Wasser, und die entstehenden Reaktionsprodukte - mit Ausnahme der Methylolverbindung - eine viel geringere Löslichkeit besitzen. Welche Verbindungen im einzelnen entstehen, hängt von den Reaktionsbedingungen und der Beständigkeit der Reaktionsprodukte ab; wir werden darauf noch zurückkommen. Da alle angeführten Reaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind, ist es nicht schwierig, die erhaltenen Verbindungen wieder in die Ausgangssubstanzen zu zerlegen, wenn wir in saurem Medium verseifen und dafür sorgen, dass eine der Reaktionskomponenten immer möglichst vollständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Dies ist am einfachsten so zu erreichen, dass - vorausgesetzt, die verwendeten Amine sind nicht wasserdampfgefährlich - der bei der Hydrolyse freiwerdende Formaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert wird. Man hat dabei zugleich die Möglichkeit, die abgespaltene Formaldehydmenge zu bestimmen und kann daraus wieder Rückschlüsse ziehen auf die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung. Diese Methode der Hydrolyse und Formaldehydbestimmung wurde bei unseren Untersuchungen immer wieder verwendet. Die Verbindungen, die nach unserem Reaktionsschema entstehen können, unterscheiden sich alle deutlich in ihrem Formaldehydgehalt, abgesehen von einer Ausnahme, der Schiffschen Base und ihrem Trimeren. Man kann also auf diese Art und Weise leicht entscheiden, welche Verbindung bei der vorausgegangenen Kondensation entstanden sein muss. Dass bei der Hydrolyse tatsächlich das ursprünglich eingesetzte Amin zurückerhalten wird, kann von Fall zu Fall leicht nachgeprüft werden.

Nachdem wir nun alle Reaktionen, die in saurem Medium für unsere Farbstoffe bzw. Amine ohne tiefgreifende Änderung des Moleküls in Betracht kommen, erfasst haben, müssen wir uns der Frage zuwenden, welchen Einfluss diese Reaktionen auf die Farbe unserer Azofarbstoffe haben können. Zunächst wollen wir jedoch die Ergebnisse anführen, die wir bei der Kondensation von einigen aromatischen Aminen mit Formaldehyd erhalten haben.

Die Kondensation der Nitraniline mit Formaldehyd

Ein einfaches Modell für einen Azofarbstoff ist das p-Nitranilin. In ihm ist die chromophore Azogruppe mit ihrem mehr oder minder grossen Anhang durch eine ganz einfache chromophore Gruppe, die Nitrogruppe, ersetzt. Mit ihm haben wir unsere ersten Versuche durchgeführt.

Zuerst war die Frage zu klären, wie sich p-Nitranilin in wässriger saurer Lösung bei Zimmertemperatur gegen Formaldehyd verhält. Da bei der Kondensation der Harnstoff-Harze, je nach dem Katalysator, pH-Werte bis zu 1 auftreten können, konnte auch hier eine entsprechende Wasserstoffionenkonzentration gewählt werden, insbesondere auch deshalb, weil die Löslichkeit des p-Nitranilins in Wasser sehr klein ist. p-Nitranilin wurde demnach in feiner Suspension in 2n Salzsäure mit Formaldehyd umgesetzt. Gleich bei Beginn der Zugabe an Formaldehyd begann ein intensiv gelber, voluminöser Niederschlag auszufallen. Dieser Niederschlag zeigte nach dem Abfiltrieren und Trocknen einen Schmelzpunkt von 230 - 235°C.

Dieses gelbe Kondensationsprodukt wurde auf seine Löslichkeit in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln untersucht. Wasser, Benzol und Cyclohexan zeigten praktisch kein Lösevermögen. Dagegen löste sich die Substanz schon in der Kälte vollständig in konzentrierter Salzsäure auf und beim Erwärmen in Eisessig. Azeton und Pyridin lösten in der Kälte gut, Alkohole, Essigester und Nitrobenzol in der Wärme. Beim Umkristallisieren aus Essigester oder Nitrobenzol wurde die Substanz in schönen, gelben Kristallnadelchen erhalten, die einen Schmelzpunkt von 235 - 237°C zeigten. Beim 24-stündigen Stehen in konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur wird die Substanz nicht hydrolysiert. Sie fällt beim Neutralisieren mit Natronlauge wieder unverändert aus.

Nach dem im vorigen Kapitel behandelten Reaktionsschema sind alle Reaktionen, die zu den angegebenen Kondensationsprodukten führen, Gleichgewichtsreaktionen. Durch Umkehrung der Bildungs-

gleichung, d.h. durch Hydrolyse, müssen die Ausgangsprodukte zurückerhalten werden. Dies wurde im vorliegenden Falle auch nachgeprüft: Die Substanz wurde mit 2n Schwefelsäure hydrolysiert, der freigewordene Formaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert. Zurück blieb reines p-Nitranilin. Damit war für diesen Fall die Gleichgewichtsreaktion bewiesen.

Der nächste Schritt in der Untersuchung des unbekannten Kondensationsproduktes waren Bestimmungen des bei der Hydrolyse freiwerdenden Formaldehyds. Da die möglichen Kondensationsprodukte sehr deutlich in ihrem Formaldehydgehalt differieren, kann man hiermit entscheiden, welches Kondensationsprodukt vorliegen muss.

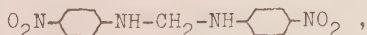
Für die Formaldehydbestimmungen wurde die Substanz mit 2n Schwefelsäure hydrolysiert und der freigewordene Formaldehyd mit Wasserdampf in eine Lösung von Dimedon (= 5,5'-Dimethylcyclohexandion-1,3) in Äthanol destilliert. Nach Stehen über Nacht wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, eine Stunde bei 105 bis 110°C getrocknet, abgekühlt und zur Wägung gebracht. Die Ergebnisse der Formaldehydbestimmungen sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I

	Einwaage	Dimedon-Nied.	CH ₂ O in g	CH ₂ O in %
1.	0,1075	0,1117	0,0111	10,7
2.	0,1641	0,1672	0,0172	10,3
3.	0,1314	0,1344	0,0138	10,5
4.	0,1283	0,1210	0,0124	9,7
5.	0,1861	0,1723	0,0177	9,5

Mittelwert aus 5 Bestimmungen: 10.1% CH₂O

Die gefundene Formaldehydmenge von 10,1% im Mittel entspricht sehr gut der Verbindung



die theoretisch 10,4% Formaldehyd gebunden enthält. Alle anderen möglichen Verbindungen weichen in ihrem Formaldehydgehalt sehr stark von diesem Wert ab.

Zur weiteren Prüfung wurden zwei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl durchgeführt und zwar auf folgende Weise:

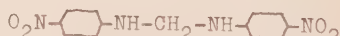
Etwa 500mg der Verbindung wurden mit Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure reduziert, der grösste Teil der Salzsäure abgeraucht, dann mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Selengemisch mineralisiert. Die abgekühlte Lösung wurde in einem Messkölbchen auf 100ml aufgefüllt und die Ammoniakbestimmungen in bekannter Weise durchgeführt. Die erhaltenen Stickstoffwerte sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Einwaage	n/10 H ₂ SO ₄	mg Stickstoff	% Stickstoff
501,2mg	64,36ml	90,1	18
501,9mg	64,57	90,4	18

Wie die Tabelle zeigt, stimmen die Stickstoffwerte untereinander sehr gut überein. Da bei einer Testsubstanz - p-Nitranilin (N₂ = 20,3%) - die Werte durchweg um 1% zu klein gefunden wurden, dürfte dies auch bei dem Kondensationsprodukt des p-Nitranilins mit Formaldehyd der Fall sein. Der wahre Wert wäre demnach 19% Stickstoff, was mit dem theoretischen Wert von 19,4% für das Methylen-bis-amin wieder recht gut entspricht.

Zusammenfassend können wir sagen, dass bei der Kondensation von p-Nitranilin mit Formaldehyd in wässriger, saurer Lösung von pH=1 bei Raumtemperatur, das 4,4'-Dinitrodiphenylmethylen-bis-amin



entstanden ist. Diese Verbindung soll im folgenden kurz als "Methylenverbindung" bezeichnet werden.

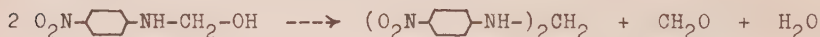
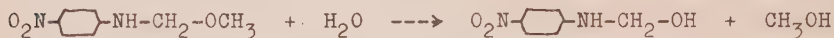
Es wurde noch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die zeigen sollten, unter welchen Bedingungen diese Methylenverbindung entstehen kann. Die Versuche ergaben, dass sich die Methylenverbindung im ganzen pH-Bereich von 0 bis 7 bildet und bei Temperaturen von 0 bis 100°C (dieser Temperaturbereich wurde untersucht). Die Kondensation verläuft immer praktisch augenblicklich. In kochendem Wasser bei pH=7 erfolgt die Kondensation zwar auch augenblicklich, aber das Kondensationsprodukt ist immer mit nicht umgesetztem p-Nitranilin verunreinigt und zeigt deshalb ein grosses Schmelzintervall. In schwach alkalischer Lösung findet selbst bei Temperaturen von 80°C noch keine Kondensation statt. Erst bei Siedetemperatur tritt langsam Kondensation ein; es entsteht auch hief wieder die Methylenverbindung.

Nach dem Reaktionsmechanismus der sauren Kondensation müsste in erster Stufe die Methylolverbindung des p-Nitranilins entstehen. Das ist sicher auch der Fall. Beim ersten Kondensationsversuch wurde übersehen, was alle folgenden Versuche zeigten, dass das gelbe Reaktionsprodukt, das gleich zu Beginn des Versuches ausfällt, zunächst in erheblicher Menge in heissem Wasser löslich ist und sich spielend in kaltem Alkohol löst; das ist nicht mehr der Fall, wenn die Verbindung einmal getrocknet war. Weiterhin wurde beobachtet, dass sowohl beim Trocknen im Trockenschrank wie auch beim Trocknen im Exsikkator über Calciumchlorid oder Phosphorpentoxyd, immer reichlich Formaldehyd abgespalten wurde, obwohl die Substanz vorher so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden war. Alle Versuche, die Methylolverbindung in reinem Zustand zu isolieren, verliefen jedoch negativ. Es muss deshalb geschlossen werden, dass die Methylolverbindung wohl primär entsteht, aber so instabil ist, dass sie sich zum grossen Teil sofort, sonst spätestens beim Trocknen in die Methylenverbindung umwandelt.

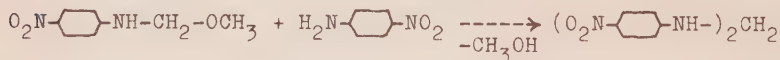
Da die Methylolverbindung bei der Kondensation in wässriger Lösung auf keine Weise isoliert werden konnte, wurden einige Versuche in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt. Es wurde erwartet, dass sich hierbei das N-Methoxymethyl-p-Nitranilin bildet, das vielleicht beständiger ist, als das N-Hydroxymethyl-p-Nitranilin.

Es wurde auch eine Substanz mit einem Festpunkt von 107-112°C erhalten, die aus der methanolischen Lösung in gelben Kristallnadelchen auskristallisierte. Formaldehydbestimmungen ergaben einen Mittelwert von 16,1% Formaldehyd, der sehr gut mit dem theoretischen Wert von 16,5% für das N-Methoxymethyl-p-Nitranilin entspricht.

Das N-Methoxymethyl-p-Nitranilin ist sehr gut löslich in Alkohol und löslich in heissem Wasser. Beim längeren Kochen in Wasser wird Formaldehyd abgespalten und es entsteht die Methylenverbindung. Es ist anzunehmen, dass bei der Lösung des N-Methoxymethyl-p-Nitranilins in Wasser sofort die Methylenverbindung entsteht, die dann gleich unter Abspaltung von Formaldehyd zur Methylenverbindung weiter reagiert:



Auch beim Umsetzen von äquimolekularen Mengen des N-Methoxymethyl-p-Nitranilins und p-Nitranilins in warmem Methanol wurde die Methylenverbindung erhalten. In diesem Falle wurde, wie zu erwarten war, kein Formaldehyd abgespalten.



Damit hätten wir zugleich einige wechselseitige Reaktionen der Kondensationsprodukte, die für die im vorigen Kapitel angegebenen Reaktionsmechanismen beweisend sind.

Nachdem bei der Kondensation von p-Nitranilin mit Formaldehyd in Methanol als Lösungsmittel, das N-Methoxymethyl-p-Nitranilin entstanden war, schien es selbstverständlich, dass bei der Führung der Reaktion in Äthanol, die entsprechende Äthoxyverbindung entstehen musste. Die Versuche zeigten jedoch, dass das N-Äthoxymethyl-p-Nitranilin nicht zu erhalten war; es bildete sich vielmehr die Methylenverbindung des p-Nitranilins.

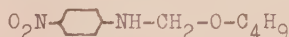
Da die Versuche zur Herstellung der Äthoxymethylverbindung negativ verlaufen waren, wurde ein Versuch mit n-Butanol als Lösungsmittel unternommen, um vielleicht die entsprechende Butylverbindung zu erhalten. Dabei konnte eine gelbe Substanz isoliert werden, die einen Schmelzpunkt von 58-70°C zeigte. Nach einigen Stunden Stehens war der Schmelzpunkt auf 65-71°C angestiegen, nach einigen Tagen auf mehr als 150°C. Die Substanz spaltete laufend Formaldehyd ab und konnte durch Umkristallisieren nicht in reinem Zustand erhalten werden. Formaldehydbestimmungen ergaben die Werte der Tabelle III.

Tabelle III

	Einwaage	Dimedon-Nied.	CH ₂ O in g	CH ₂ O in %
1.	0,0226	0,0288	0,003	13,3
2.	0,0212	0,0252	0,0026	12,3
3.	0,0207	0,0244	0,0025	12,1

Der erste Wert wurde unmittelbar nach dem Isolieren und Trocknen der Substanz bestimmt, die beiden anderen Werte etwas später, nachdem der Festpunkt schon auf 65-71°C angestiegen war.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Formaldehydwerte umso kleiner werden, je später die Bestimmung erfolgte. Dies ist der laufenden Formaldehydabspaltung zuzuschreiben. Die gefundenen Werte stimmen am besten mit der Verbindung

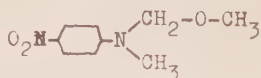


überein, die theoretisch 13,4% Formaldehyd bei der Hydrolyse abspalten sollte.

Mit diesen Versuchen wurde bewiesen, dass die erste Stufe der Reaktion von Formaldehyd mit aromatischen Aminen die Anlagerung eines Moleküls Formaldehyd ist, unter Bildung des N-Hydroxymethylamins bzw. N-Alkoxyethylamins. Während die Methylolverbindung im vorliegenden Falle ganz unbeständig ist, lassen sich

einige der Alkoxymethylamine isolieren. Allen gemeinsam ist, dass sie sehr leicht unter Formaldehydabspaltung in die Methylenverbindung übergehen. Dieser Übergang kann erfolgen durch Reaktion der genannten Verbindungen mit sich selbst oder aber auch durch Reaktion mit äquimolekularen Mengen des Amins. Die Methylenverbindung ist daher beim p-Nitranilin zweifelsohne die stabilste Verbindung und diejenige, die sich bei der Kondensation in wässriger Lösung immer bildet. Unter den Verhältnissen der Knitterrechtsausrüstung wäre nur die Methylenverbindung stabil. Lehrreich in dieser Hinsicht war ein Versuch, bei dem p-Nitranilin mit äquivalenten Mengen Phenylhydroxymethylharnstoff in Methanol umgesetzt werden sollte. Was erhalten wurde, war wieder die Methylenverbindung des p-Nitranilins, ein weiteres Zeichen dafür, wie gross die Tendenz zur Bildung dieser Verbindung ist.

Es war nun interessant zu erfahren, wie sich beim Eintritt einer Methylgruppe in die Aminogruppe die Verhältnisse gestalten würden. Darum wurden in der Folge einige Versuche mit N-Methyl-p-Nitranilin unternommen. Das Ergebnis dieser Versuche können wir gleich vorwegnehmen: Es ist uns auf keine Weise gelungen, N-Methyl-p-Nitranilin in wässriger Lösung mit Formaldehyd umzusetzen. Der einzige Versuch, dem ein gewisser Erfolg beschieden war, bestand in einer Umsetzung von N-Methyl-p-Nitranilin mit Formaldehyd in Methanol. Hierbei konnte eine Fraktion isoliert werden, die einen Festpunkt von 61-67°C zeigte und laufend Formaldehyd abspaltete. Drei Formaldehydbestimmungen ergaben einen Mittelwert von 13,9% Formaldehyd. Dieser Wert entspricht am besten dem N-Methyl-N-Methoxymethyl-p-Nitranilin



mit 15,3% Formaldehyd.

Natürlich wurde auch versucht das Methoxymethylamin, analog wie beim p-Nitranilin, durch Kochen mit Wasser in die Methylenverbindung zu verwandeln. Dabei wurde jedoch nur das Ausgangspro-

dukt der Kondensation, N-Methyl-p-Nitranilin, zurückerhalten. Auch auf diese Weise war es also nicht gelungen, die Methylenverbindung des N-Methyl-p-Nitranilins zu erhalten. Es sei hier noch erwähnt, dass auch o-Nitranilin in wässriger saurer Lösung eine stabile Methylenverbindung (F. 196-197°C) bildet. Warum beim N-Methyl-p-Nitranilin die Bildung der Methylenverbindung unterbleibt, kann nicht gesagt werden.

Nachdem wir die Reaktionen einiger Nitraniline mit Formaldehyd kennengelernt haben, wollen wir uns jetzt mit der Frage beschäftigen, wie die Bildung der Kondensationsprodukte sich auf die Farbe der Verbindungen auswirkt. Da die meisten in Frage kommenden Verbindungen in Wasser nur sehr wenig löslich oder ganz unlöslich sind, wurden die Absorptionsspektren in Pyridin aufgenommen. Die Kurven des p-Nitranilins, der Methylenverbindung des p-Nitranilins und des N-Methyl-p-Nitranilins sind in der Abbildung 5 wiedergegeben.

Wie die Abbildung zeigt, wird bei der Methylenverbindung - bei sonst gleichem Kurvenverlauf - die Absorption etwas nach längeren Wellen hin verschoben, in gleichem Sinne wie beim Übergang vom p-Nitranilin zum N-Methyl-p-Nitranilin. Eine stärkere Änderung der Farbe findet, wie zu erwarten, nicht statt, da weder das Auxochrom wesentlich verändert, noch sonst am Farbstoffgerüst ein Eingriff vorgenommen wird. Die Bildung einer Methylenverbindung kann also nicht die Ursache einer tiefgreifenden Änderung des Farbtons bei der Nitriterschausrüstung sein. Die nächsten Untersuchungen mussten sich jetzt mit den Azofarbstoffen selbst befassen. Als einfache Azofarbstoffe standen da zunächst p-Aminoazobenzol und N-Methylaminoazobenzol auf dem Programm.

Die Reaktionen von Formaldehyd mit p-Aminoazobenzol und N-Methyl-p-Aminoazobenzol

Bei den Versuchen mit p-Aminoazobenzol musste sich jetzt zeigen,

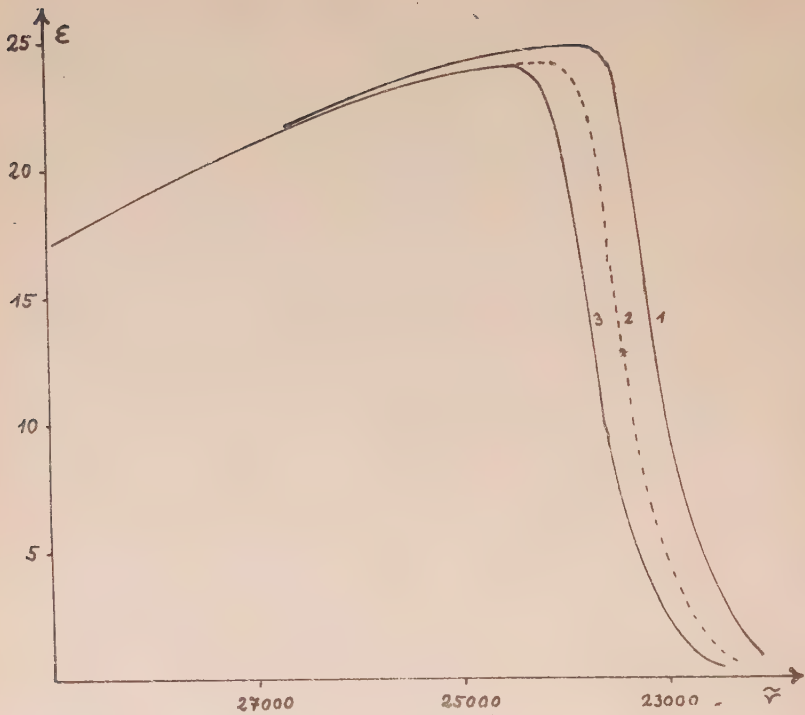


Abbildung 5

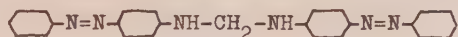
- (1) N-Methyl-p-nitranilin
- (2) Methylenverbindung von p-Nitranilin
- (3) p-Nitranilin

Die Spektren wurden in Pyridinlösung aufgenommen.

Die Konzentration war in allen Fällen 0,1 g/l

ob bei den Azofarbstoffen die gleichen Reaktionen stattfinden, wie bei den Modellsubstanzen, den p-Nitranilinen. Von überwiegendem Interesse war wieder die Kondensation mit Formaldehyd in wässriger, saurer Lösung, die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurde.

Im ersten Versuch wurde bei pH=7 und 40-50°C zwei Stunden kondensiert. Dabei bildete sich eine orange Verbindung, die nach Umkristallisieren aus Methanol einen Schmelzpunkt von 155-159°C zeigte. Weiters Umkristallisieren aus Cyclohexan verbesserte den Festpunkt auf 159-160°C. Formaldehydbestimmungen ergaben einen mittleren Wert von 7,2% Formaldehyd. Es ist demnach tatsächlich die Methylenverbindung (7.4% Formaldehyd)



entstanden.

Die Methylenverbindung ist löslich in Methanol, Äthanol und sehr gut löslich in Benzol und Essigester.

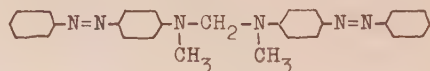
Bei einem weiteren Versuch wurde bei pH=7 und Zimmertemperatur kondensiert. Diesmal wurde eine Substanz erhalten, die von 110 bis 140°C schmolz und einen Formaldehydgehalt von 8,4% aufwies. Eine nachträgliche Formaldehydbehandlung unter gleichen Bedingungen veränderte das Schmelzintervall auf 71-145°C. Eine dritte Behandlung mit Formaldehyd erzielte keine Verbesserung des Schmelzpunktes. Formaldehydbestimmungen ergaben einen Mittelwert von 10,3% Formaldehyd.

Die Verbindung stellt sicher die verunreinigte Methylenolverbindung dar (13.1% Formaldehyd), die noch p-Aminoazobenzol und auch schon Methylenverbindung enthält. Sie ist nicht beständig und zersetzt sich unter Formaldehydabspaltung.

Ein weiterer Versuch in schwach saurer Lösung (pH=5) bei Siedetemperatur ergab wie Versuch 1 die Methylenverbindung, während ein Versuch bei pH=3 und Raumtemperatur nur ganz geringe Kondensation zur Folge hatte. Selbst bei sehr langer Versuchsdau-

er und sehr grosser Formaldehydkonzentration stieg der Formaldehydgehalt der Substanz nicht über 1,5%.

N-Methylaminoazobenzol setzt sich im Unterschied zum N-Methyl-p-Nitranilin in wässriger Lösung sehr leicht mit Formaldehyd um. Die Kondensation erfolgt am besten in schwach saurer Lösung. Auch bei pH=7 erfolgt noch Umsetzung, nur erfordert die Reaktion erheblich längere Zeit. Man erhält bei diesen Kondensationen eine schön orangegelbe Verbindung, die nach Umkristallisieren aus Essigester bei 179-181°C schmilzt. Sechs Formaldehydbestimmungen ergaben einen mittleren Formaldehydgehalt von 6,4%. Dieser Wert entspricht wieder der Methylenverbindung



mit theoretisch 6,9% Formaldehyd.

Bei der Kondensation in Methanol wurde das Methoxymethylamin als gelbe, kristalline Substanz mit einem Festpunkt von 64-68°C erhalten. Die Verbindung ist unbeständig und spaltet Formaldehyd ab. Bei Berührung mit Wasser geht sie unter Abspaltung von Formaldehyd in die Methylenverbindung über, ebenso beim trockenen Erhitzen, bei dem sich quantitativ die Methylenverbindung bildet.

Auch beim p-Aminoazobenzol und beim N-Methyl-p-Aminoazobenzol sind demnach die einzigen beständigen Formaldehyd-Kondensationsprodukte bei den Bedingungen der Harzkondensation die Methylenverbindungen.

Eine Untersuchung der Absorptionsspektren ergab beim p-Aminoazobenzol und seiner Methylenverbindung eine Verschiebung des Spektrums nach längeren Wellen beim Übergang zur Methylenverbindung, analog dem p-Nitranilin und seiner Methylenverbindung. Beim Methylaminoazobenzol und seiner Methylenverbindung ist die Verschiebung nach längeren Wellen nur ganz gering, dagegen ist die Absorption bei der Methylenverbindung sehr stark zurückgegangen. Die Spektren dieser Verbindungen sind in der Abb. 6

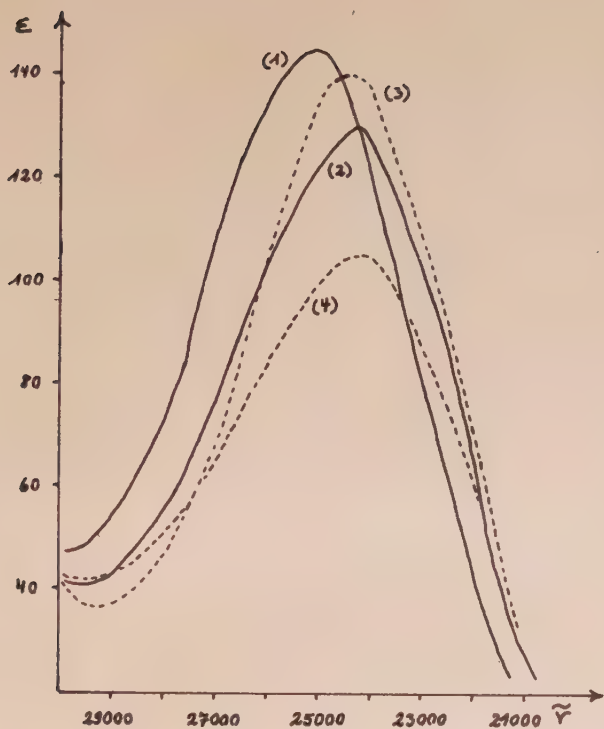


Abbildung 6

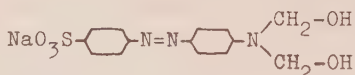
- (1) p-Aminoazobenzol
- (2) Methylenverbindung des p-Aminoazobenzols
- (3) N-Methylaminoazobenzol
- (4) Methylenverbindung des N-Methylaminoazobenzols

wiedergegeben. Die bei den Nitranilinen angetroffenen Verhältnisse wurden also beim p-Aminoazobenzol und beim N-Methyl-p-Aminoazobenzol bestätigt.

Umsetzung von Sulfanilsäure ---> Anilin mit Formaldehyd

Sulfanilsäure --> Anilin ist der einfachste saure Azofarbstoff. Die Umsetzungen dieses Farbstoffes mit Formaldehyd werden daher auch für viele andere saure Azofarbstoffe Geltung haben. Wenn zudem die bisher angetroffenen Reaktionen bestätigt werden, können wir weitere Schlüsse auf die Allgemeingültigkeit der untersuchten Reaktionen ziehen.

Bei der Umsetzung von Sulfanilsäure --> Anilin in schwach saurer Lösung entstand eine Verbindung, die ihrem Formaldehydgehalt nach nur die Dimethylolverbindung



sein konnte. Die Werte der Formaldehydbestimmungen sind in Tabelle IV angegeben; der theoretische Wert für den Formaldehydgehalt der Dimethylolverbindung (Natriumsalz) ist 16,7%.

Tabelle IV

	Einwaage	Dimedon-Nied.	CH ₂ O in g	CH ₂ O in %
1.	0,1544	0,2391	0,0246	15,9
2.	0,1195	0,1838	0,0189	15,8
3.	0,1551	0,2447	0,0215	16,1

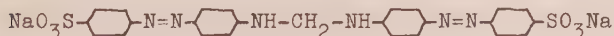
Mittelwert: 15,9% Formaldehyd

Die Dimethylolverbindung, die wir bisher nur einmal beim m-Nitranilin als Dimethyläther (N,N-Dimethoxymethyl-m-Nitranilin) fassen konnten, ist eine rötlichgelbe Verbindung, die in Wasser

sehr leicht löslich ist. Beim Erhitzen wird Formaldehyd abgespalten.

Mit dieser Substanz, die wir kurz als Dimethylolverbindung bezeichnen wollen, wurde ein Versuch durchgeführt, der sich später noch als sehr interessant erweisen sollte. Ein Gramm der Verbindung wurde im Trockenschrank auf eine auf 140°C vorgewärmte, polierte Stahlplatte in dünner Schicht aufgestreut, wobei sofort eine kräftige Abspaltung von Formaldehyd eintrat. Es wurde noch 10 Minuten auf 140°C erhitzt und dann der Farbstoff sofort von der heißen Platte entfernt. Wir haben also bei diesem Versuch die Bedingungen bei der Kondensation der Harnstoff-Formaldehyd-Harze nachgeahmt. Die anfangs rötliche Farbe der Substanz war beim Erhitzen leicht aufgehellt und hatte sich nach gelb verschoben. Von der beim Erhitzen erhaltenen Substanz wurden zwei Formaldehydbestimmungen gemacht, die beide 3,9% Formaldehyd ergaben.

Es war erwartet worden, dass in Analogie zu anderen Versuchen, bei dem Erhitzen die Methylenverbindung des Farbstoffs



entstehen würde. Der gefundene Wert von 3,9% Formaldehyd weicht aber ungewöhnlich weit von dem theoretischen Wert von 4,9% Formaldehyd für die Methylenverbindung ab. Eine Abweichung von 0,5% vom theoretischen Wert ist bei den Formaldehydbestimmungen der "Methylenverbindungen" normal; eine Abweichung von 1% lässt aber darauf schliessen, dass noch irgendetwas anderes geschehen sein muss. Als die Absorptionsspektren von Sulfanilsäure --> Anilin, der Dimethylolverbindung und der daraus beim Erhitzen auf 140°C erhaltenen Substanz aufgenommen wurden, zeigte sich dann auch, dass tatsächlich etwas Neues geschehen war.

Die folgende Abbildung zeigt die Spektren der genannten Verbindungen. Bei der Betrachtung dieser Spektren fällt auf, dass die Absorptionskurven des Farbstoffes und der Dimethylolverbindung sehr ähnlich sind. Das Maximum ist fast an der gleichen Stelle,

nur die Extinktion ist bei der Dimethylolverbindung kleiner. Dies ist nichts Neues. Beim N-Methylaminoazobenzol ist auch die Absorption des N-Methyl-N-Methoxymethylaminoazobenzols erheblich kleiner (siehe Abb. 7). Was hier jedoch neu ist, ist das Absorptionsspektrum der Substanz, die ihrem Formaldehydgehalt nach noch in etwa der Methylenverbindung entspricht (Abb. 8). Während wir bisher bei der Methylenverbindung immer eine Verschiebung des Spektrums um einen kleinen Betrag nach längeren Wellen hin fanden, ist hier das Absorptionsmaximum ganz erheblich nach kürzeren Wellen hin verschoben. Die Verschiebung der Absorptionskurve ins Gebiet längerer Wellen macht sich nur noch durch einen Wendepunkt der Kurve bemerkbar, der vielleicht noch darauf hinweisen kann, dass noch ein bestimmter Prozentsatz der Methylenverbindung in der Substanz enthalten ist, nach unseren Formaldehydbestimmungen ungefähr 80%. Wir haben hier demnach plötzlich eine starke Schädigung eines Farbstoffes - das Absorptionsmaximum ist schon ganz ins Ultraviolett verschoben - die schon beträchtlich an eine Zerstörung des Farbstoffes anklingt. Damit war unser Interesse geweckt. Die Verbindung wurde nochmals mit Formaldehyd behandelt, wieder auf 140°C erhitzt und dann noch ein drittes Mal. Nachdem zum dritten Mal mit Formaldehyd behandelt und erhitzt worden war, ergab eine Formaldehydbestimmung nur noch 0,6% Formaldehyd. Demnach wäre der Gehalt der Substanz an Methylenverbindung auf weniger als 12% abgesunken. Diese Aussage wurde durch das Absorptionsspektrum der Substanz bestätigt. Das Absorptionsmaximum ist noch weiter ins Ultraviolett verschoben, und an der Stelle, an der vorher noch der Wendepunkt war, ist jetzt ein kleines Minimum getreten. Der Farbstoff ist also bei der weiteren Formaldehydeinwirkung noch stärker geschädigt worden.

Ähnlichen Schädigungen von Farbstoffen sind wir schon einmal begegnet und zwar eingangs unserer Arbeit, als wir das Verhalten von substantiven Azofarbstoffen bei der Einwirkung von Formalin prüften. Damals haben wir darauf hingewiesen, dass bei allen Farbstoffen, die durch Formaldehyd sehr stark geschädigt wurden, während der Einwirkung des Formaldehyds der wohlbekannte "Fischgeruch" auftrat, d.h., dass Methylamin abgespalten wurde. Das

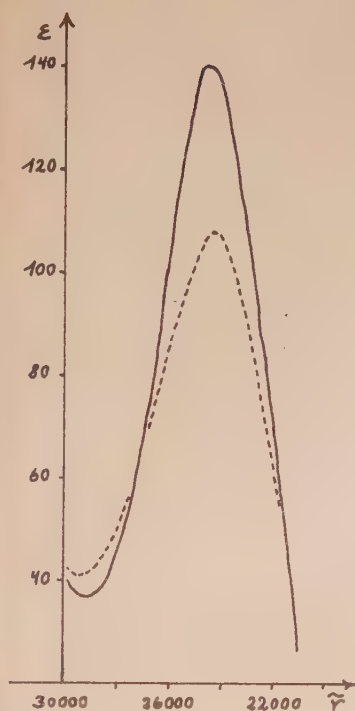


Abbildung 7

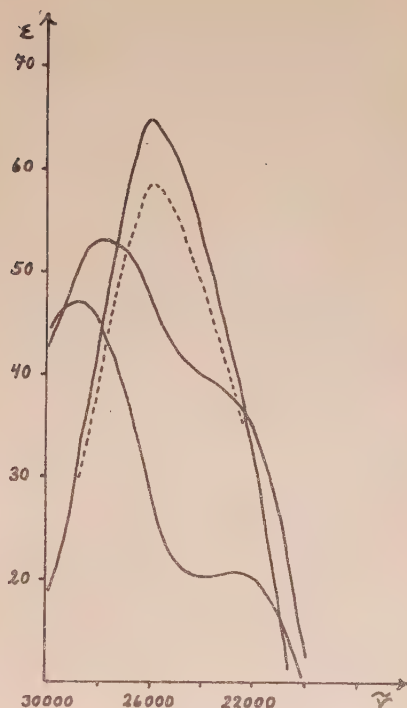


Abbildung 8

Abb. 7 ----- N-Methylaminoazobenzol
 ----- N-Methyl-N-methoxymethylaminoazobenzol

Beide Spektren wurden in Pyridin aufgenommen;
 $c = 0,02 \text{ g/l}$

Abb. 8 ----- Sulfanilsäure --- Anilin und die formalisierten Produkte, bei denen Methylamin abgespalten wurde.
 ----- Dimethylolverbindung von Sulfanilsäure
 --- Anilin

Die Spektren wurden in wässriger Lösung aufgenommen;
 $c = 0,01 \text{ g/l}$

war im vorliegenden Beispiel auch der Fall. Die Erscheinungen, die zu dieser Schädigung der Farbstoffe führen, müssen demnach hier wie dort die gleichen sein. Bei einem einfachen Azofarbstoff, wie wir ihn vorliegen haben, kann eine Zerstörung des Farbstoffcharakters nur auf zwei Arten erfolgen: Die Azogruppe kann in ihrer Eigenschaft als Chromophor, die Aminogruppe in ihrer Eigenschaft als Auxochrom ausgeschaltet werden. Da die Schädigung des Farbstoffes unter Abspaltung von Methylaminen vor sich geht und die Verbindung noch Eigenfarbe behält, kommt praktisch nur die zweite Möglichkeit in Betracht, die Eliminierung der auxochromen Aminogruppe. Dies würde gleichzeitig auch erklären, warum der Gehalt an gebundenem Formaldehyd mit fortschreitender Dauer der Formaldehydeinwirkung immer kleiner wird. Wenn die Aminogruppe einmal entfernt ist, dann ist damit die basische Gruppe verschwunden, mit der der Formaldehyd reagieren kann. So ist es selbstverständlich, dass der Gehalt an gebundenem Formaldehyd absinken muss.

Wir wollen uns im Augenblick nicht weiter mit der Untersuchung der Methylaminabspaltung befassen, sondern uns zunächst den beiden Farbstoffen Benzocongorot und Benzopurpurin 4B zuwenden, die ebenfalls sehr starke Schädigung durch Einwirkung von Formaldehyd erleiden.

Die Schädigung von Benzocongorot und Benzopurpurin 4B
durch Formaldehyd

Benzocongorot und Benzopurpurin 4B sind Beispiele für Farbstoffe, die durch Formaldehyd sehr schnell und intensiv geschädigt werden, nämlich schon beim Stehen der Farbstofflösungen mit Formaldehyd bei Raumtemperatur.

In der Abbildung 9 sind die Absorptionsspektren einer Lösung von Benzocongorot, der Formaldehyd zugesetzt wurde, wiedergegeben. Die Spektren wurden aufgenommen, nachdem die Lösung bestimmte Zeiten bei Zimmertemperatur gestanden hatte. Die Spektren

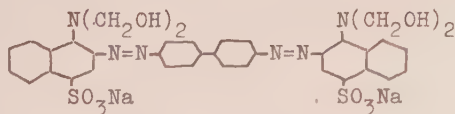
sprechen für sich; die starke Schädigung des Farbstoffes ist offensichtlich.

Beim Erwärmen einer Lösung von Benzocongorot werden Methylamine abgespalten, das ist deutlich wahrzunehmen. Augenscheinlich erfolgt die Abspaltung von Methylaminen in diesem Falle aber sogar schon bei Raumtemperatur, denn anders könnte eine derartige Schädigung des Farbstoffes gar nicht erklärt werden.

In den Abbildungen 10 und 11 sind die Ausbleichkurven von Benzocongorot (Abb. 10) und Benzopurpurin 4B (Abb. 11) für die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 20500\text{cm}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Formaldehydkonzentrationen (0,1ml, 0,5ml und 1ml Formalin 37%ig pro 100ml Farbstofflösung) wiedergegeben. Man sieht: Je grösser die Formaldehydkonzentration, desto schneller die Zerstörung des Farbstoffs.

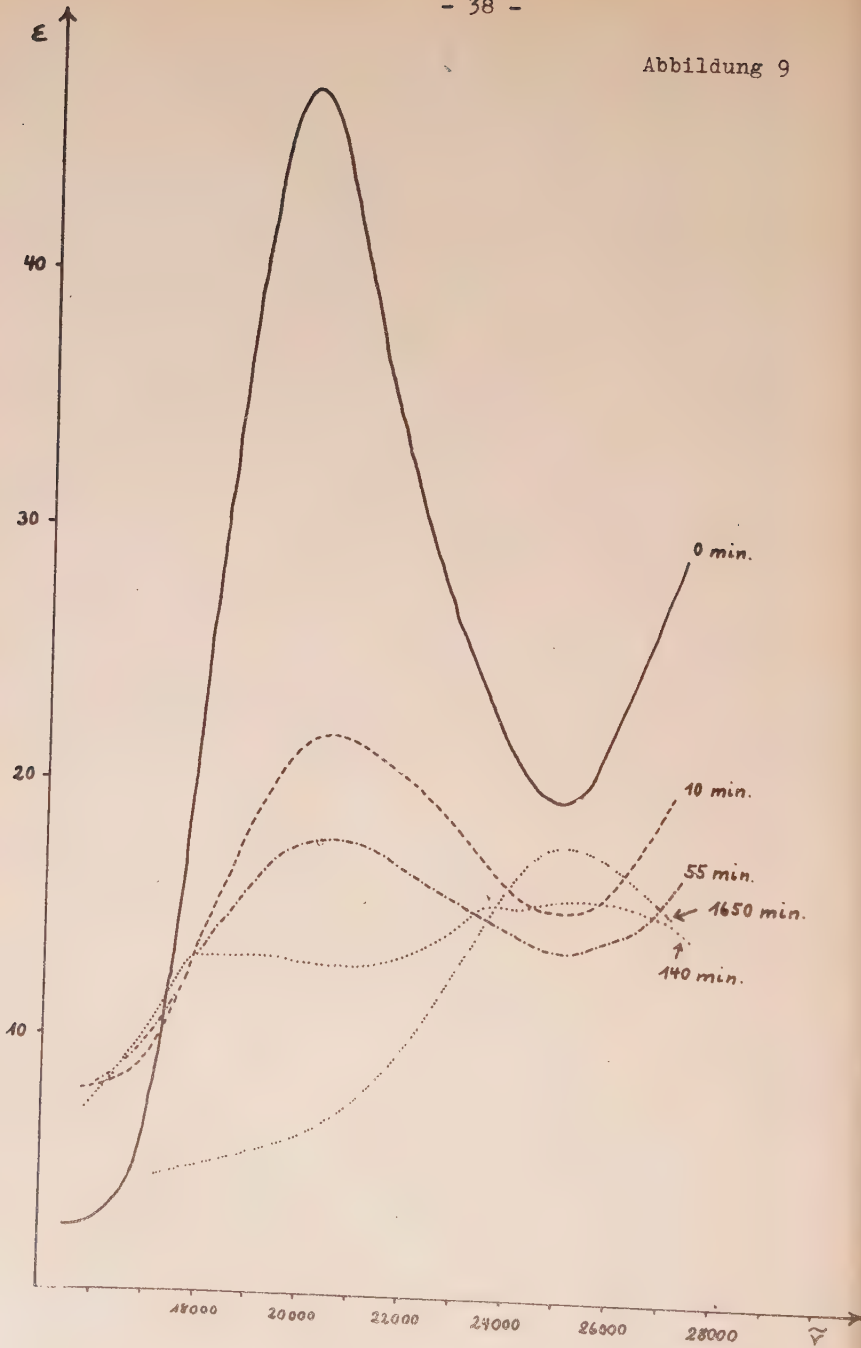
Ein Vergleich der Absorptionsspektren von Sulfanilsäure $\longrightarrow$ Anilin, von Benzocongorot und ihren formalisierten Produkten zeigt, dass in den Spektren die gleichen Erscheinungen immer wieder auftreten. Man kann deshalb wohl mit Recht annehmen, dass auch die den Änderungen zugrunde liegenden Ursachen hier wie dort die gleichen sind.

Genau wie Sulfanilsäure $\longrightarrow$ Anilin bildet Benzocongorot und Benzopurpurin 4B in wässriger Lösung zunächst eine Dimethylolverbindung



Diese Dimethylolverbindung bildet sich sehr leicht beim Stehen einer wässrigen Lösung des Farbstoffs mit Formaldehyd. Die Dimethylolverbindung ist erheblich leichter in Wasser löslich als der Farbstoff selbst und kann durch Aussalzen nur schlecht und unvollkommen ausgefällt werden. Am besten kann man die Dimethylolverbindung noch isolieren, wenn man sie als schwerlösliches Bariumsalz ausfällt. Beim Abfiltrieren und Trocknen wird wieder

Abbildung 9



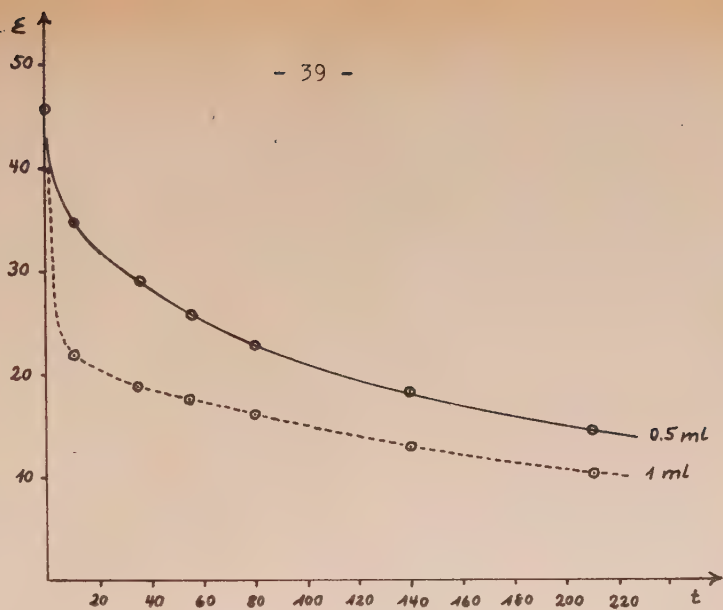


Abbildung 10

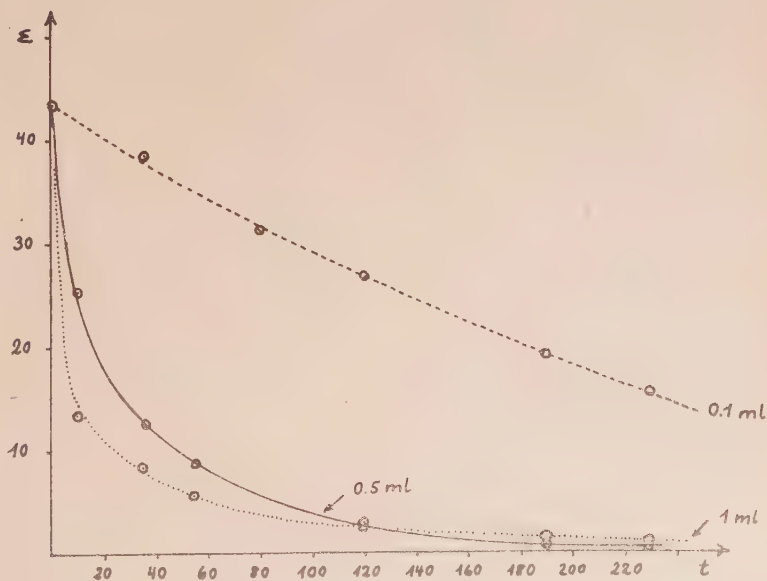


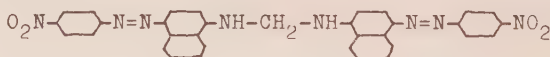
Abbildung 11

etwas Formaldehyd abgespalten.

Im nächsten Kapitel wollen wir noch kurz einen Farbstoff besprechen, der alle aufgeführten typischen Reaktionen eines Azofarbstoffes mit Formaldehyd nochmals bei sich vereint.

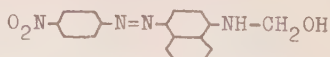
Die Umsetzung von p-Nitranilin --> α -Naphthylamin
mit Formaldehyd

Der vorliegende Farbstoff ist in Wasser praktisch unlöslich, und es findet deshalb in wässriger Lösung auch keine merkliche Umsetzung statt. Bei der Umsetzung des Farbstoffes mit Formaldehyd in methanolischer Lösung bei Kochtemperatur scheidet sich ein dunkelvioletter, fast schwarzer Niederschlag ab. Die isolierte Substanz zeigte nach Entfernung von nicht umgesetztem Farbstoff mit Pyridin einen Schmelzpunkt von 276-277°C. Drei Formaldehydbestimmungen ergaben einen Mittelwert von 4,7% Formaldehyd, was sehr gut mit dem Wert für die Methylenverbindung



von 5% übereinstimmt.

Wenn man die methanolische Lösung nach Abfiltrieren der Methylenverbindung einengt, dann scheidet sich eine weitere Substanz in kleinen roten Kristallnadelchen ab. Sie zeigt beim schnellen Erhitzen einen Schmelzpunkt von 174-182°C, beim langsamen Erhitzen wird Formaldehyd abgespalten und der Schmelzprozess setzt erst zwischen 220 und 230°C ein. Formaldehydbestimmungen ergaben, dass die Substanz die Methylolverbindung ist:

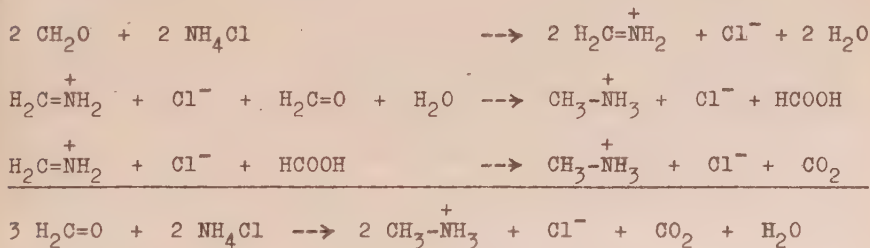


Es muss hier noch erwähnt werden, dass bei der Umsetzung wieder der bekannte "Fischgeruch" auftrat, und zwar diesmal wieder unter denkbar milden Bedingungen: fast neutrales Medium

und 64°C. Mit dieser Methyaminabspaltung, die wir als die Ursache der schwerwiegendsten Farbstoffschädigung durch Formaldehyd ansehen, müssen wir uns im folgenden noch etwas befassen.

Die Abspaltung von Methylaminen bei der Einwirkung von Formaldehyd auf aminogruppenhaltige Azofarbstoffe

Ein seit langem bekannter Spezialfall der Bildung von Aminen aus stickstoffhaltigen Oxoverbindungen ist die Reduktion von Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart von Ammoniumchlorid. Wahrscheinlich fungieren dabei die Schiffischen Basen bzw. ihre Salze als Zwischenverbindungen. Als Reduktionsmittel dient überschüssiger Aldehyd. Die Reaktion geht auf dem Weg einer Disproportionierung vor sich:



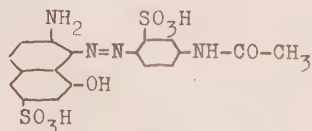
Die vorstehend formulierte Reaktion mit Formaldehyd verläuft schon bei etwa 100°C mit einer Ausbeute von ungefähr 45-50%. Da Ammoniumchlorid als Salz einer starken Säure und einer schwachen Base der Hydrolyse unterworfen ist, kann man auch annehmen, dass Formaldehyd primär mit Ammoniak unter Bildung der Methylolverbindung reagiert und dann weiter durch überschüssigen Formaldehyd zum Methyamin reduziert wird. Eine andere bekannte Reaktion ist die Bildung von Trimethylamin aus Ammoniumchlorid und Formaldehyd. Diese Reaktion wird für gewöhnlich so ausgeführt, dass man Ammoniumchlorid mit Paraformaldehyd auf Temperaturen von ungefähr 160°C erhitzt. Dabei bildet sich in etwa 90%iger Ausbeute Trimethylamin. Es ist hier als sicher anzunehmen, dass die Reaktion über das Trihydroxymethylderivat des Ammoniaks ver-

läuft, das dann durch Formaldehyd reduziert wird:



Wie die Reaktion im einzelnen verläuft kann nicht angegeben werden. Es ist sehr gut möglich, dass sich die Methylierung stufenweise vollzieht, es kann aber auch sein, dass die Reaktion - wie oben formuliert - über das Trihydroxymethylderivat verläuft. Die Bildung von Methylaminen aus Ammoniumchlorid und Formaldehyd im Überschuss scheint uns als solche wichtig, weil wir der Meinung sind, bei unseren Farbstoffen einen Parallellfall der oben genannten Reaktionen gefunden zu haben. Bei der Umsetzung von fast allen unseren Farbstoffen mit Formaldehyd wurde die Bildung von Methylaminen beobachtet. Grundsätzlich bestehen nun für die Bildung von methylierten Aminen bei der Behandlung von aminogruppenhaltigen Azofarbstoffen mit Formaldehyd zwei Möglichkeiten: Einmal können Aminogruppen unter dem Einfluss der Temperatur und des Reaktionsmediums von dem Farbstoff abgespalten und dann nachträglich nach einer der oben genannten Reaktionen weiter methyliert werden, zum anderen können Aminogruppen des Farbstoffs zuerst mit dem Formaldehyd reagieren und dann abgespalten werden. Beide Möglichkeiten zur Bildung methylierter Amine stehen offen; welcher Weg praktisch eingeschlagen wird, ist nicht so leicht festzustellen.

Eine Nachprüfung ob in saurem Milieu bei Kochtemperatur tatsächlich mit einer Abspaltung von Aminogruppen zu rechnen ist, ergab bei einer Reihe von untersuchten Farbstoffen, dass dies auch wirklich der Fall ist. Wie am Beispiel des Azorubinol 3GS (Sandoz)



eingehender untersucht wurde, konnte eine Aminogruppe durch Erhitzen in saurem Milieu quantitativ eliminiert werden. Die Bildung von Methylaminen bei der Behandlung von Azorubinol 3GS mit Formaldehyd muss demnach wenigstens teilweise der Reaktion von abgespaltenem Ammoniak mit freiem Formaldehyd zuzuschreiben sein. Dass die Verhältnisse tatsächlich ziemlich kompliziert sind, zeigte ein weiterer Versuch, bzw. eine Versuchsreihe, die mit Azorubinol 3GS durchgeführt wurde. Es wurde, wie dies auch bei anderen Farbstoffen schon geschehen war, die Abhängigkeit der Schädigung des Farbstoffes von der Einwirkungs^udauer des Formaldehyds aufgenommen. Eine Reihe der bei diesen Versuchen gemessenen Absorptionsspektren sind in der Abbildung 12 wiedergegeben. In diese Abbildung wurden auch zwei Absorptionsspektren von Azorubinol 3GS aufgenommen, das nur verschiedene Zeiten mit Säure behandelt worden war. Wie aus den Absorptionsspektren der Abbildung 12 hervorgeht, ist die Schädigung des Farbstoffes durch verlängerte Säurebehandlung die gleiche, wie bei der Einwirkung von Formaldehyd in saurer Lösung, nur dass im ersten Fall die Einwirkungszeiten ungleich viel grösser sein müssen. Wir haben damit einen indirekten Beweis dafür, dass bei der starken Schädigung von aminogruppenhaltigen Azofarbstoffen durch Formaldehyd bei der Knitterrechtsausrüstung Aminogruppen abgespalten werden.

Nach dem Vorhergehenden ist klar, dass Aminogruppen allein durch das saure Medium bei der Knitterrechtsausrüstung abgespalten werden können, und dass das freiwerdende Ammoniak mit überschüssigem Formaldehyd weiter zu Methylaminen reagieren kann. Da aber die Schädigung der Farbstoffe bei Gegenwart von Formaldehyd ungleich viel schneller und gründlicher erfolgt als in saurem Medium allein, muss doch wohl angenommen werden, dass die zweite Möglichkeit der Reaktion - die Umsetzung der Aminogruppen mit Formaldehyd und anschliessende Abspaltung von Methylaminen - doch wohl die ausschlaggebende Rolle spielt. Dies wird unterstützt durch die Tatsache, mit welcher Leichtigkeit und Schnelligkeit fast alle aminogruppenhaltigen Azofarbstoffe mit Formaldehyd reagieren. Es muss angenommen werden, dass das freie Elektro-

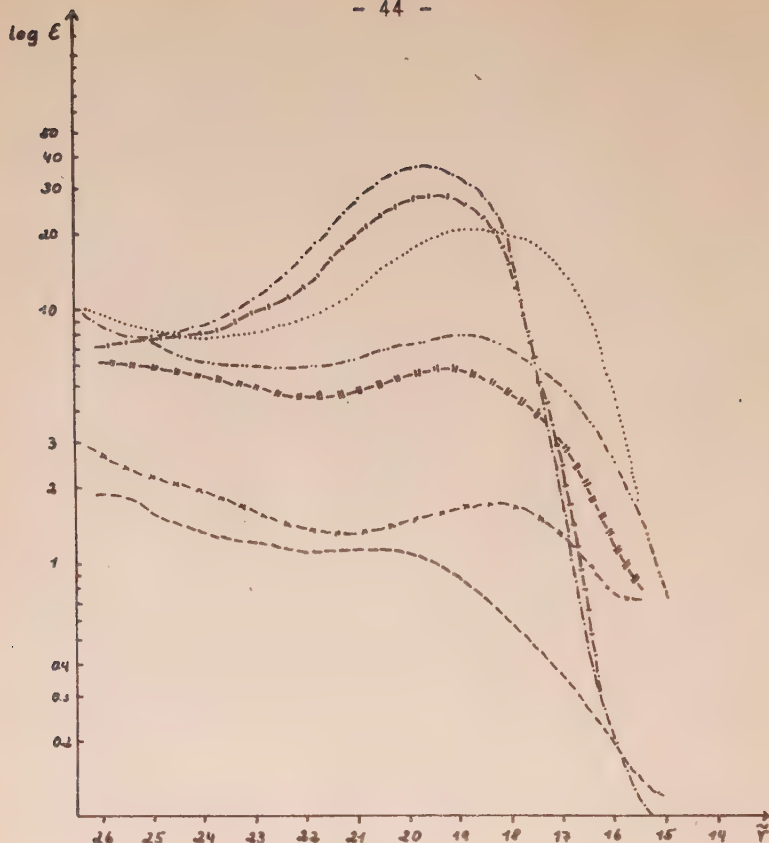


Abbildung 12

Absorptionsspektren von Azorubinol 3GS

Die Absorptionsspektren wurden in wässriger Lösung von der Konzentration $c = 0,05 \text{ g/l}$ aufgenommen.

1. - - - - Farbstoff
2. - - - - Farbstoff mit CH_2O behandelt
3. Farbstoff 10' Minuten mit CH_2O behandelt
4. - - - - Farbstoff 14 Tage mit Säure behandelt
5. - - - - Farbstoff 21 Tage mit Säure behandelt
6. - - - - Farbstoff 15 Stunden mit CH_2O behandelt
7. - - - - Farbstoff 46 Stunden mit CH_2O behandelt

nenpaar einer Aminogruppe noch ein Molekül Formaldehyd binden kann; erst nach Anlagerung dieses Moleküls Formaldehyd wird wahrscheinlich die Abspaltung des Stickstoffs erfolgen. Ein Stickstoffatom mit vier Liganden, wie es hier vor der Abspaltung vorliegt, muss aber eine positive Ladung tragen. Bei der Eliminierung des Trimethylamins oder vielleicht des Trihydroxymethylamins muss also ein Kation entstehen. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Abspaltung das Stickstoffatom das Bindungselektronenpaar der C-N-Bindung mitnimmt und ein Carbenium-Kation entsteht. Dies konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, wie weiter unten näher erläutert werden soll.

Wenn, wie hier angenommen wurde, das einsame Elektronenpaar einer Aminogruppe noch ein Molekül Formaldehyd binden kann, dann ist zu erwarten, dass auch sekundäre und tertiäre Amine noch mit Formaldehyd reagieren können und bei methylierten Aminen damit ebenfalls eine Eliminierung von Methylaminen stattfinden kann. Dies wurde an den Farbstoffen Sulfanilsäure ---> Methylanilin und Sulfanilsäure --> Dimethylanilin nachgeprüft. Tatsächlich trat auch bei beiden Farbstoffen bei der Behandlung mit Formalin bei 80°C eine Abspaltung von Trimethylamin ein. Demnach muss augenscheinlich eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms und Formaldehyd stattfinden. Natürlich sind die abgespaltenen Methylaminmengen absolut genommen sehr klein, bei sehr geringen Farbstoffmengen und grosser Formaldehydkonzentration können sie sich aber doch sehr stark bemerkbar machen durch die Farbänderung des Farbstoffes. Die Abspaltung des Methylamins quantitativ zu verfolgen ist jedoch praktisch unmöglich.

Nach welcher Weise gerade bei den besprochenen Beispielen die Methylaminbildung verläuft, kann nicht sicher angegeben werden, denn die Farbstoffe Sulfanilsäure --> Anilin, Sulfanilsäure --> Methylanilin und Sulfanilsäure --> Dimethylanilin spalten auch schon beim Erhitzen in saurer Lösung langsam Ammoniak bzw. Methylamine ab, wie nachgeprüft wurde. Wahrscheinlich verlaufen auch hier beide Reaktionen nebeneinander.

Die Abspaltung von Methylaminen bei der Behandlung von aminogruppenhaltigen Azofarbstoffen mit Formaldehyd zieht aller Wahrscheinlichkeit nach Folgereaktionen nach sich. Bei der erwähnten Einwirkung von Formaldehyd auf den Farbstoff Sulfanilsäure --> Methylanilin entstand in der Lösung eine ölige Schmiere, die sich an den Glaswandungen abschied. Wenn, wie angedeutet, bei der Eliminierung von Methylaminen aus dem Farbstoff ein Carbenium-Kation entsteht, so wird sich dieses Kation wahrscheinlich unter Anlagerung von Hydroxylionen aus dem Wasser absättigen und ein Phenol bilden. Dieses könnte mit Formaldehyd weiter kondensieren und harzartige Produkte bilden. Es wurde versucht durch Reduktion der formalisierten Verbindung Spaltprodukte zu erhalten, die identifiziert werden konnten. So wurde beispielsweise das ölige, schmierige Produkt, das bei der Umsetzung von Sulfanilsäure --> Methylanilin mit Formaldehyd entstanden war, mit Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure reduziert. Die Substanz ging dabei vollständig in Lösung, die Lösung selbst wurde aber durch die Reduktion nicht aufgehellt sondern blieb dunkelbraun. Auch bei der anschliessenden elektrolytischen Entzinnung, bei der im allgemeinen die Reduktionslösungen farblos werden, fand keine Aufhellung statt. Die Reduktionslösung wurde hierauf im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Er bestand zum grössten Teil aus Sulfanilsäure. Das Filtrat wurde weiter im Vakuum eingeengt, bis wieder ein Niederschlag auszufallen begann. Beim Abfiltrieren erwies sich dieser Niederschlag als eine klebrige, rötlich-braune Substanz, die in 2n Natronlauge beim Erwärmen vollständig löslich war und beim Ansäuern als rötlichbrauner Niederschlag wieder ausfiel. Beim Verdünnen der sehr stark salzsäuren Reduktionslösung fiel noch mehr dieses Niederschlages aus. Die Substanz konnte jedoch nicht umkristallisiert und gereinigt werden. Sie enthält Stickstoff, lässt sich aber nicht diazotieren und kuppeln und gibt auch mit Benzoylchlorid kein Benzamid; sie konnte nicht identifiziert werden.

Auch Sulfanilsäure --> Anilin, welches längere Zeit mit Formaldehyd unter den gleichen Bedingungen umgesetzt worden war, gab

bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure keine farblose Lösung. Die elektrolytische Entzinnung brachte auch wieder keine weitere Aufhellung. Beim Einengen der Lösung konnte die Sulfanilsäure isoliert werden. Eine geringe Menge p-Phenylendiamin konnte ebenfalls aus einer harzigen Schmiere, die sich beim weiteren Einengen im Vakuum abschied, isoliert und als Benzolsulfonamid identifiziert werden. Eine weitere Aufteilung der harzigen Schmiere oder eine Reinigung derselben gelang jedoch nicht. Reduktion mit Natriumhydrosulfit in neutraler Lösung oder Reduktion mit Zink und Eisessig führte auch nicht zu farblosen Reduktionslösungen. Die Aufarbeitung ergab wieder schmierige, harzige Produkte, die weder gereinigt noch identifiziert werden konnten.

Nach den vorliegenden Befunden muss angenommen werden, dass die Abspaltung von Methylaminen aus aminogruppenhaltigen Azofarbstoffen Folgereaktionen nach sich zieht, die zur Bildung von harzartigen Produkten führen. Die Methylaminbildung selbst muss eine ganz allgemeine Reaktion bei diesen Farbstoffen sein, unabhängig davon ob eine primäre oder schon einfach oder doppelt methylierte Aminogruppe vorliegt. Von den von uns untersuchten Azofarbstoffen spalteten alle Methylamine ab, wenn auch mit verschiedener Leichtigkeit. Bei allen Farbstoffen trat jedoch schon bei der Behandlung mit Formalin bei 80°C in schwach saurem oder neutralem Medium der Geruch nach Methylaminen auf. Bei einer ganzen Reihe von Farbstoffen reichen jedoch schon weit aus mildere Bedingungen aus, um den bekannten "Fischgeruch" hervorzurufen. Demnach kann sehr wohl angenommen werden, dass der "Fischgeruch" bei knitterrecht ausgerüsteten Waren nicht unbedingt immer der Ausrüstung an sich zuzuschreiben ist, sondern auch von dem Farbstoff herrühren kann, mit dem die Ware vor der Ausrüstung gefärbt worden ist. Von privater Seite wurde mir auch versichert, dass bei Versuchsausrüstungen, bei denen zwei, mit verschiedenen Farbstoffen gefärbte Waren unmittelbar hintereinander durch den gleichen Foulard gingen, die eine starken "Fischgeruch" aufwies, während die andere vollständig frei davon war. Dies bestätigt unsere Ansicht, dass die Bildung der Methylamine in manchen Fällen sicher nur von dem verwendeten

Farbstoff verursacht wird und nicht von der Knitterrechtausrüstung selbst.

Die Eliminierung von Methylaminen, verbunden mit einer nachfolgenden teilweisen Verharzung der Farbstoffe, ist damit die eigentliche Ursache für die starke Schädigung von manchen Azofarbstoffen bei der Knitterrechtausrüstung mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen. Dass der Stickstoff der Methylamine von einer Aminogruppe und nicht von einer Azogruppe stammt, wird dadurch bewiesen, dass Farbstoffe, die nur Hydroxylgruppen oder alkylierte Hydroxylgruppen als Auxochrome enthalten, bei der Behandlung mit Formaldehyd keine Methylamine abspalten und nicht geschädigt werden. Ausserdem wurde bei der Reduktion von formalisierten Azofarbstoffen die Diazokomponente immer unverändert zurückerhalten, während die Kupplungskomponente bei stark geschädigten Farbstoffen nur zu einem ganz geringen Teil unverändert isoliert werden konnte und der Hauptteil eine undefinierbare, dunkle Schmiere bildete.

Zusammenfassung

Alle Azofarbstoffe, die Aminogruppen enthalten, können mit Formaldehyd reagieren. Dabei ist es gleichgültig ob diese auxochromen Aminogruppen primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen sind. Die Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser spielt eine gewisse Rolle. Amine oder Azofarbstoffe mit primären Aminogruppen, die in Wasser nur schlecht oder praktisch unlöslich sind, geben bei der Behandlung mit Formaldehyd in wässriger Lösung die Methylenverbindung, die immer noch schwerer löslich ist als der Farbstoff selbst. Methyloolverbindung beziehungsweise Methyloleätherverbindungen dieser Farbstoffe können nur auf Umwegen hergestellt werden. Sie sind unbeständig und spalten beim Stehen Formaldehyd ab, wobei sie in die beständigeren Methylenverbindungen übergehen. In Wasser gut lösliche Azofarbstoffe mit primären Aminogruppen geben bei mässiger Temperatur in wässriger Lösung die Dimethyloolverbindungen. Diese sind sehr unbeständig und spalten beim Stehen reichlich Formaldehyd ab. Sie gehen dabei zunächst in die Monomethylole- und schliesslich in die Methylenverbindungen über. Aus den Methylenverbindungen, Monomethylole- und Dimethyloolverbindungen können durch saure Hydrolyse leicht die Ausgangsverbindungen regeneriert werden. Die Bildung der genannten Verbindungen hat auf die Farbe des Farbstoffes nur geringen Einfluss. Grossen Einfluss auf die Farbe hat dagegen die Einwirkung von Formaldehyd, wenn bei dieser Einwirkung Methyamine abgespalten werden. Die Bildung von Methyaminen ist ebenfalls eine ganz allgemeine Reaktion, der alle Farbstoffe mit Aminogruppen unterworfen sind. Farbstoffe, die in wässriger Lösung leicht die Dimethyloolverbindung bilden, scheinen die grösste Tendenz zur Abspaltung von Methyaminen zu besitzen, während Azofarbstoffe, die in Wasser nicht oder nur wenig löslich sind, kaum Tendenz zur Abspaltung von Methyaminen in wässrigem Medium zeigen. Beim Erhitzen von Dimethyloolverbindungen, womöglich mit einem Überschuss von Formaldehyd, auf 140°C werden immer Methyamine abgespalten.

Dass der mit den Methyaminen abgespaltene Stickstoff tatsäch-

lich von einer Aminogruppe und nicht von einer Azogruppe stammt, wird dadurch bewiesen, dass Azofarbstoffe, die nur Hydroxyl- oder Alkoxygruppen als Auxochrome enthalten, beim Umsetzen mit Formaldehyd keine Methyamine abspalten; ausserdem wurde bei den Reduktionen von formalisierten aminogruppenhaltigen Azofarbstoffen immer nur die Diazokomponente unverändert zurückerhalten.

Bei der Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf die Schädigung von aminogruppenhaltigen Azofarbstoffen bei der Knitterechtausrüstung mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen kommen wir zu folgenden Ergebnissen. Die Farbstoffe reagieren beim Imprägnieren der Ware mit dem Vorkondensat mit überschüssigem Formaldehyd unter Bildung von Monomethylol- und Dimethylolverbindungen. Eine sichtbare Farbänderung wird dabei nicht eintreten, höchstens bei ganz empfindlichen Farbstoffen, die schon bei Raumtemperatur Methyamine eliminieren können. Beim nachfolgenden Trocknen bei ca. 80°C tritt in vielen Fällen Abspaltung von Formaldehyd unter Bildung der Methylenverbindung ein. Da auch aus dem vorkondensierten Harz beim Trocknen reichlich Formaldehyd abgespalten wird, sind hier schon Bedingungen gegeben, die bei anfälligen Farbstoffen zu einer starken Schädigung unter Abspaltung von Methylaminen führen können. Die Kondensation, die meistens bei ca. 140°C vorgenommen wird, setzt nochmals erhebliche Mengen von Formaldehyd in Freiheit und führt wohl bei allen Farbstoffen, die Aminogruppen enthalten, zur Abspaltung von Methylaminen. Bei Farbstoffen, die durch die Knitterechtausrüstung nicht oder nur wenig geschädigt werden, ist die eliminierte Menge an Methylaminen äusserst klein und macht sich noch nicht in einer Farbänderung bemerkbar. Diese Farbstoffe gehen bei der Kondensation zum grössten Teil in die stabile Methylenverbindung über, die sich in der Farbe für das Auge nicht von dem Ausgangsfarbstoff unterscheidet, sich aber durch grössere Waschbeständigkeit auszeichnet. Bei empfindlichen Farbstoffen dagegen tritt bei der Kondensation die grösste Schädigung durch Abspaltung reichlicher Mengen von Methylaminen ein. Leider kann aus der Konstitution eines Farbstoffes noch nichts ausgesagt werden über die Leichtigkeit, mit der Methyamine abgespalten

und der Farbstoff geschädigt werden kann.

Literatur

- (1) DRP 197965;
König, J., Reyon, Zellwolle, 29, III, 13 (1951)
- (2) Pieper, E., Reyon, Zellwolle, 6, 269 (1956)
Marsh, J.T., Textil Rundschau, 12. Jg., 485 (1957)
Pieper, E., Reyon, Zellwolle, Nr. 9, 651 (1958)
- (3) Marsh, J.T., Textil Rundschau 12. Jg., 485 (1957)
- (4) Auerbach und Barschall, Chem. Zentr., 1907, II, 1735
- (5) Ingold and Piggott, J. Chem. Soc., 123, 2745 (1923)
Miller and Wagner, J. Am. Chem. Soc., 54, 3698 (1932)
- (6) v. Braun, Ber., 41, 2145 (1908)
- (7) Gnehm und Blumer, Ann., 304, 115 (1899)
v. Braun, Ber., 41, 2145 (1908)
Wagner, J. Am. Chem. Soc., 55, 724 (1933); 56, 1944 (1934)
Craig, J. Am. Chem. Soc., 55, 3723 (1933)
Young and Wagner, J. Am. Chem. Soc., 59, 854 (1934)
- (8) Bischoff, Ber., 31, 3248 (1898)
Scholtz und Jaros, Ber., 35, 413 (1902)
- (9) Bogoslawski, J. Gen. Chem. USSR, 24, 922 (1954)

Lebenslauf

Ich wurde am 11. September 1926 in Freiburg im Breisgau (Deutschland) als Sohn des Kaufmanns Hans Braun und seiner Frau Frieda geboren. In Freiburg besuchte ich die Volksschule und anschließend die Oberrealschule, an der ich 1947 die Reifeprüfung ablegte. Im Winter 1947/48 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Freiburg. Nach zwei Semestern in Freiburg, setzte ich mein Studium an der Universität Basel fort. Hier legte ich meine Vorexamen in anorganischer und organischer Chemie ab. Anschließend begann ich mit meiner Dissertation am Staatlichen Institut für Textilchemie in Badenweiler.

